

氟化物和磷酸盐玻璃中 Yb^{3+} 离子掺杂浓度对其发光及荧光寿命的影响

张军杰 张 龙 祁长鸿 林凤英 胡和方

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 测量了不同掺杂浓度下 Yb^{3+} 离子在氟化物及磷酸盐玻璃中的吸收光谱、发射光谱和 Yb^{3+} 离子的荧光寿命, 计算了 Yb^{3+} 离子的发射截面 σ_e , 分析了 Yb^{3+} 离子掺杂浓度对其发光强度和荧光寿命的影响。实验结果表明, Yb^{3+} 离子掺杂浓度较低时, 对其荧光强度和荧光寿命没有显著影响。在高掺杂浓度时, 发生了浓度猝灭效应, 使 Yb^{3+} 离子荧光强度降低, 荧光寿命下降。对浓度猝灭效应产生的机理进行了分析和解释。

关键词 氟钨酸盐和磷酸盐玻璃, Yb^{3+} 离子, 掺杂浓度, 发光和荧光寿命

1 引 言

近年来, 由于掺 Pr^{3+} 氟化物光纤可作为 $1.3 \mu\text{m}$ 通信窗口的放大器而引起了人们很大的兴趣。但到目前为止, 由于没有合适的泵浦源可用来有效地泵浦掺 Pr^{3+} 离子的光纤放大器使该项研究进展较慢。而掺 Yb^{3+} 离子的激光器是泵浦掺 Pr^{3+} 离子光纤放大器和提高其工作效率的最有前途的光源^[1,2]。因为在可见到红外光区 Yb^{3+} 离子只有一个基态能级 $^2F_{7/2}$ 和激发态能级 $^2F_{5/2}$, 掺 Yb^{3+} 离子的激光器输出的激光波长便位于围绕 $1.02 \mu\text{m}$ 即 Pr^{3+} 离子的泵浦波长处, 并且 Yb^{3+} 离子不存在激发态吸收 (ESA), 在理论上也不存在其他稀土离子所存在的浓度猝灭问题。InGaAs 半导体激光器的出现, 带动了掺 Yb^{3+} 激光材料研究的兴起^[3], Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级的吸收峰很宽, 其吸收带在 $0.9 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 波长范围, 可与 InGaAs 半导体泵浦源有效耦合; Yb^{3+} 离子的吸收截面也很大, 因此很适合于用廉价的红外半导体激光器来泵浦。掺 Yb^{3+} 的晶体和玻璃用 InGaAs 半导体激光器作为泵浦源可获得高效的激光输出^[4]。

在掺 Yb^{3+} 离子的激光基质材料中, 相对于掺 Yb^{3+} 激光晶体, 掺 Yb^{3+} 激光玻璃的研究较少。掺 Yb^{3+} 激光玻璃的研究还处于光谱性能研究阶段。氟钨酸盐玻璃具有声子能量小的特点, 由此减少了多声子发射几率, 使稀土离子 J 能级间的发射效率变得更高。易于制备和良好的光学性质使氟钨酸盐玻璃成为中红外光纤最有希望的材料和一种新的激光基质材料; 磷酸盐玻璃是一种性质优良的光学材料, 稀土掺杂的磷酸盐玻璃一般有较大的发射截面积, 量子效率较高。荧光谱线宽相对较窄, 因此有可能获得高的激光输出。其稀土离子掺入量高于石英玻璃, 因此有利于提高对泵浦的吸收效率, 降低激光阈值。高掺杂浓度的磷酸盐玻璃光纤特别适合于做成

连续运作及短长度的器件。

本文研究了在氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中不同掺杂浓度下 Yb^{3+} 离子的吸收和荧光特性; 计算了 Yb^{3+} 离子的发射截面 σ_e ; 测定了 Yb^{3+} 离子 ${}^2F_{5/2}$ 能级的荧光寿命, 分析并讨论了 Yb^{3+} 离子的浓度猝灭效应。

2 实 验

氟锆酸盐玻璃的组分为 (mol/L · %): $52.5\text{ZrF}_4-17.5\text{BaF}_2-(4-x)\text{LaF}_4-3\text{AlF}_3-3\text{YF}_3-7\text{PbF}_2-13\text{LiF}-x\text{YbF}_3$ ($x = 1, 2, 3, 4$)。实验所用原料为高纯无水氟化物, 配合料中外加一定量的 NH_4NF_2 后研细混匀, 在铂金坩埚中进行熔制。熔制温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$, 退火温度为 $270\sim 290^\circ\text{C}$ 。用熔融法制备的磷酸盐玻璃的组分为 (mol/L · %): $32.7\text{BaO}-5.8\text{SrO}-4.8\text{Al}_2\text{O}_3-2.9\text{B}_2\text{O}_3-53.8\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 2, 4, 8, 16$)。实验所用原料均为高纯原料, 将各组分按一定配比混匀, 放入铂金坩埚内在硅棒电炉中于 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 下进行高温熔制, 熔制过程中用反应气氛除水法 (RAP) 除去玻璃中的 OH^- , 熔制时间 $2\sim 4$ h, 制得的玻璃样品在 $450\sim 520^\circ\text{C}$ 下以 $(10\sim 15)^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率进行退火。将退火后的氟化锆玻璃和磷酸盐玻璃研磨、抛光加工成一定尺寸的样品。玻璃的吸收光谱用 Perkin-Elmer Lambda 9 分光光度计测量。样品的荧光光谱的测定用 970 nm 的 LD 作为激发源, 激发光用透镜聚焦到样品上, 荧光用透镜收集后聚焦到光栅单色仪上, 用光电倍增管接收。荧光寿命的测定方法如下: 用 970 nm 的脉冲 LD 激发样品, 用光电倍增管接收 1000 nm 的荧光信号, 荧光寿命通过荧光衰减曲线得到。实验均在室温下进行。

3 结果和讨论

3.1 Yb^{3+} 离子的吸收特性

图1为根据吸收光谱及公式(5)得到的 Yb^{3+} 离子分别在氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中的吸收截面。由于两种基质玻璃的组成不同, Yb^{3+} 离子在氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中的主吸收峰分别位于 975 nm 和 973.5 nm 处, 次吸收峰分别位于 928.1 nm 和 912.5 nm 处。从图中可以看出, Yb^{3+} 离子在两种基质玻璃中的吸收峰都很宽, 范围均为 $810\sim 1050\text{ nm}$ 左右, 且吸收

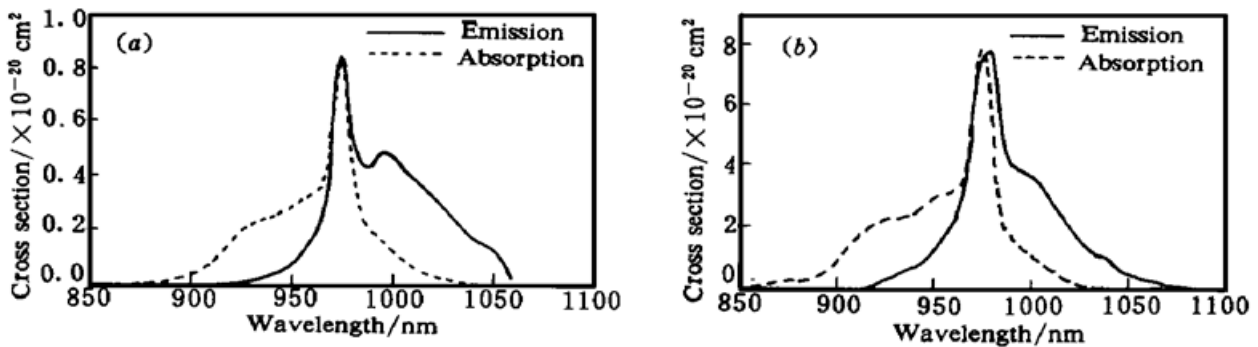


图1 Yb^{3+} 离子的吸收截面和计算发射截面

(a) 氟锆酸盐玻璃; (b) 磷酸盐玻璃

Fig. 1 Absorption cross-section and calculated emission cross-section of Yb^{3+}

(a) in fluorozirconate glasses; (b) in phosphate glasses

截面很大。因此 Yb^{3+} 离子很适合于用廉价的红外 LD 泵浦。并且由于在红外到可见光区 Yb^{3+} 离子只有这一个能级, 所以 Yb^{3+} 离子很适合于作为其他稀土离子的敏化剂, 扩大系统的泵浦波长范围, 增大对泵浦光的吸收效率。吸收截面对光泵效率很重要, 光泵效率 p 与 σ_a 的关系可表示为^[5]

$$p = I_p \sigma_a / h\nu_p \quad (1)$$

这里, I_p 和 $h\nu_p$ 分别为泵浦光的强度和光子能量。在吸收峰值波长 973 nm 处, σ_a 为 $0.82 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。对于掺 Yb^{3+} 离子的块状玻璃或晶体, 用这一波长泵浦最合适。

3.2 Yb^{3+} 发光特性及其浓度猝灭效应

图2为不同掺杂浓度下 Yb^{3+} 离子在氟锆酸盐玻璃中的荧光光谱, 图3为 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度对其在磷酸盐玻璃中的荧光强度的影响, 激发光波长均为 970 nm。由图可见, 当 Yb^{3+} 离子的浓度逐渐增加时, 荧光强度会变大, 当 Yb^{3+} 浓度增大到 4% (质量分数) 时, 在氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中均没有出现荧光猝灭现象。在磷酸盐玻璃中, 当 Yb^{3+} 离子浓度高于 4% (质量分数) 时, 发生了显著的荧光猝灭效应。当 Yb^{3+} 离子浓度增加到 16% (质量分数) 时, 观测到的荧光强度已经很弱。在氟锆酸盐玻璃中也观测到了高浓度掺杂下产生的浓度猝灭效应。有研究表明, 由于 Yb^{3+} 离子的能级结构简单, 在理论上 Yb^{3+} 离子不存在浓度猝灭效应, 只是当 Yb^{3+} 离子浓度足够大时, 混杂在 Yb^{3+} 离子中的其他稀土离子的浓度也相应增大, 才导致荧光的浓度猝灭^[6]。在磷酸盐玻璃系统中, Yb_2O_3 的浓度达到了 16% (质量分数), 实验所用的 Yb_2O_3 纯度为 99.95%, 所含少量的杂质很可能是其他一些稀土离子, 这些杂质稀土离子形成了主要的猝灭中心, 随着 Yb^{3+} 离子浓度的增大, 离子间距缩短, 共振传递作用随 Yb^{3+} 离子之间距离缩短而增强, 因此共振传递造成能量转移到杂质猝灭中心的几率大大增加, 荧光寿命显著下降, 由此发生了浓度猝灭。也有研究认为, 由于高浓度时合作上转换的存在, 因而产生了浓度猝灭效应。由于实验中所用原料为化学纯 ($\leq 3N$), 而不是高纯料 ($\geq 5N$), 在高浓度掺杂时, 杂质稀土离子的浓度相对较高。实验中 Yb^{3+} 离子掺杂浓度分别为 2.33×10^{20} , 4.66×10^{20} , 9.32×10^{20} , $1.86 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$, 当掺杂浓度量级在 $\times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$ 时, 观测到浓度猝灭效应, 但并不是很显著, 当掺杂浓度达到 $1.86 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$ 较高浓度时, 可观测到显著的浓度猝灭, 这一现象与共振传递几率 P 随 Yb^{3+} 间的距离 R 减小而急剧放大, 即有 $P \propto 1/R^6$ 相符合。因此在

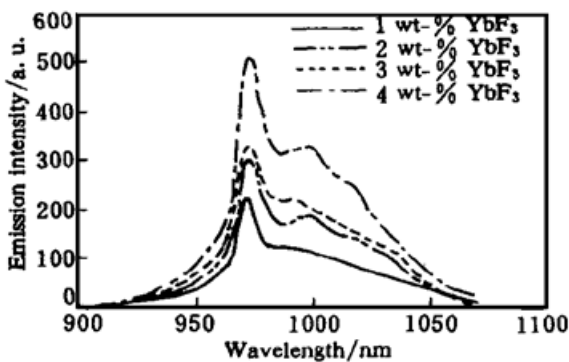


图2 Yb^{3+} 离子在氟锆酸盐玻璃中的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of Yb^{3+} in fluorozirconate glasses

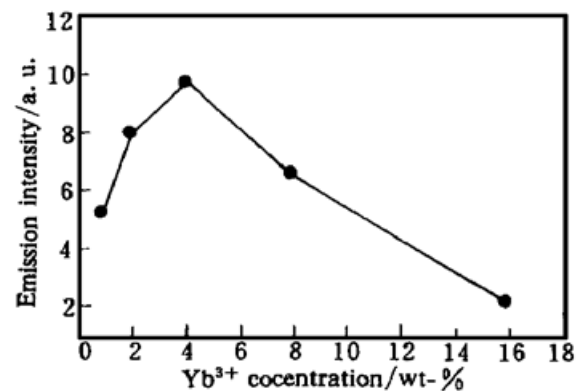


图3 磷酸盐玻璃中不同掺杂浓度下 Yb^{3+} 离子的荧光强度

Fig. 3 Dependence of emission intensity of Yb^{3+} on concentration in phosphate glasses

图3中可见,当 Yb^{3+} 掺杂浓度为16% (质量分数) 时,出现了猝灭曲线的急剧下降。可以预见,当进一步增加 Yb^{3+} 掺杂浓度时,将会因为严重的猝灭效应而只能观测到微弱的荧光强度。我们认为实验中 Yb^{3+} 离子高掺杂浓度下产生的浓度猝灭效应,杂质稀土离子应为导致荧光浓度猝灭的主要原因。

Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级的辐射跃迁几率 A 为^[7]

$$A = \frac{32\pi cn^2}{3\bar{\lambda}^4} \Sigma_{\text{abs}} \quad (2)$$

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A} \quad (3)$$

其中, c 为光速, n 为玻璃的折射率, $\bar{\lambda}$ 为吸收带的平均波长, Σ_{abs} 为积分吸收截面积。(3) 中 τ_{rad} 为 $^2F_{5/2}$ 能级的寿命。 Yb^{3+} 离子在氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中的光谱性能计算结果见表1。 Yb^{3+} 在石英玻璃中 $^2F_{5/2}$ 能级的寿命为 $0.77 \text{ ms}^{[11]}$, 从表1可见, Yb^{3+} 在氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中 $^2F_{5/2}$ 能级的荧光寿命比它在石英玻璃中的要长, τ_{rad} 分别为 1.77 ms 和 1.01 ms 。

表1 掺 Yb^{3+} 的氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃系统的光谱性能

Table 1 Spectral characteristics of Yb^{3+} doped fluorozirconate and phosphate glasses

	N_D	d /g/cm ³	λ_{ZL} /nm	$\sigma_{\text{em}}(\lambda_{\text{ZL}})$ /pm ²	A /s ⁻¹	λ_{em} /nm	σ_{em} /pm ²	τ_{rad} /ms	τ_m /ms
fluorozirconate glasses	1.4890	4.215	975.0	0.95	563	998	0.65	1.77	2.3
phosphate glasses	1.5680	3.35	973.5	1.06	991	1000	0.78	1.01	1.23

由 McCumber 理论^[8], Yb^{3+} 离子跃迁 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 的发射截面可以由跃迁 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 的吸收截面 $\sigma_e(\lambda)$ 得到

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp\left[\left|\epsilon - \frac{hc}{\lambda}\right| / kT\right] \quad (4)$$

式中 ϵ 为与温度有关的激发能量, k 为 Boltzmann 常数, T 为样品温度, $\sigma_a(\lambda)$ 可由下式计算

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303}{Nd} OD(\lambda) \quad (5)$$

其中, $OD(\lambda)$ 为光密度, N 为 Yb^{3+} 离子浓度, d 为样品厚度。

为了用(4)式计算发射截面,需先求得 ϵ , ϵ 的物理意义为:保持样品的温度不变,把一个 Yb^{3+} 离子从基态 $^2F_{7/2}$ 激发到能级 $^2F_{5/2}$ 时所需要的自由能^[8]。 ϵ 与自发跃迁几率 A 可以通过下式联系起来^[8,9]

$$A = \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi m^2}{c^2} \int v^2 \sigma_e(v) dv \quad (6)$$

把式(4)代入上式得

$$A = 8\pi m^2 c \int \frac{1}{\lambda^4} \sigma_a(\lambda) \exp\left[\left|\epsilon - \frac{hc}{\lambda}\right| / kT\right] d\lambda \quad (7)$$

对跃迁 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, A 可求(见表1)。由式(7)与式(3),可通过计算机处理计算得到 ϵ 。图1(a), (b) 分别为根据式(4)计算得到的 Yb^{3+} 离子的发射截面。

根据 Fuchtbauer-Ladenburg 公式,通过测量荧光光谱可得^[10]

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 g(\lambda)}{8\pi m^2 c} A \quad (8)$$

这里, $g(\lambda)$ 为从光谱实验得到的归一化线型函数。利用该方法所得的发射截面也就是实测发射截面。结果如图4所示。图中样品 Yb^{3+} 的浓度均为2% (质量分数), 比较图4和图1 (a) 可知, 实测发射截面与计算所得的发射截面有较大差别, 并且, 这种差别会随 Yb^{3+} 离子浓度的增加而增大。造成这种现象的原因是由于 Yb^{3+} 离子的吸收截面和发射截面有很大的重叠, 如图1 (a), (b) 所示, 这种重叠会引起荧光的再吸收效应 (the radiative trapping or reabsorption effect)^[8]。由图1 (a) 可知, 由于在波长较短时, Yb^{3+} 离子的吸收截面比较大, 所以当有荧光产生时, Yb^{3+} 就对短波长的荧光产生较强的吸收, 而对长波长的荧光的吸收较小。浓度越大, 这一对比现象就更明显, 所以, 图4中, 在短波长部分, 用浓度为2% (质量分数) 的样品测得的发射截面比用浓度为4% (质量分数) 的样品测得的发射截面大, 而在长波长部分, 情况正好相反。在磷酸盐玻璃中, 也有同样的效应。

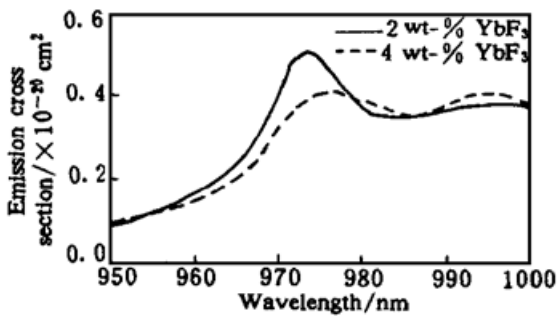


图4 氟锆酸盐玻璃中 Yb^{3+} 离子跃迁 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 的实测发射截面

Fig. 4 Emission cross-section of Yb^{3+} ions' ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition in fluorozirconate glasses

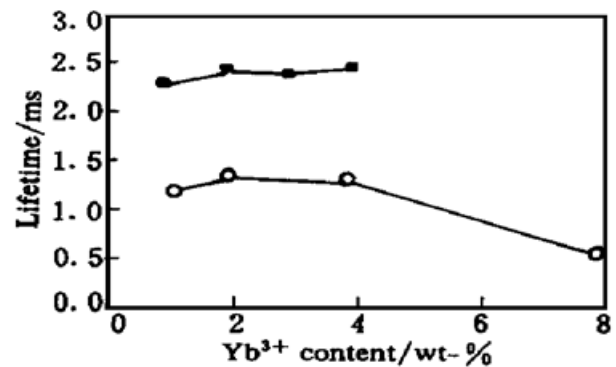


图5 氟锆酸盐玻璃(■)和磷酸盐玻璃(○)中 Yb^{3+} 离子跃迁 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 的荧光寿命与其离子浓度的关系

Fig. 5 Dependence of lifetime of ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transitions on concentration of Yb^{3+} in fluorozirconate (■) and phosphate (○) glasses

3.3 跃迁 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 的荧光寿命

图5给出了跃迁 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 的荧光寿命 τ_e 与 Yb^{3+} 离子浓度的关系。在氟锆酸盐玻璃中, Yb^{3+} 离子的荧光寿命随浓度的增大变化不大, 为2.3~2.4 ms。这一结果与文献[8]一致。磷酸盐玻璃中, Yb^{3+} 离子的荧光寿命在高掺杂浓度时出现了下降, 在掺杂浓度分别为1%, 2%和4% (质量分数) 时, 荧光寿命变化不大, 为1.2~1.4 ms。一般情况下 $\tau_{\text{rad}} > \tau_e$, 但由于荧光捕获效应使实测荧光寿命偏大, Yb^{3+} 离子的荧光光谱与基态吸收存在着很大的叠加, 因此激发态能级发射的光子可以被基态离子再吸收, 造成荧光捕获效应。这样的过程不断重复, 净结果是测定的荧光寿命要比单个离子的荧光寿命长。 τ_e 的增大可以被用来减小激光器的阈值; 当 Yb^{3+} 离子为敏化剂时, 还可以用来增大能量传递的效率。

4 结 论

1. Yb^{3+} 离子在可见到红外光区只有一个吸收能级, 其 ${}^2F_{5/2}$ 能级的吸收峰很宽, 为810~1050 nm。可与半导体激光器泵浦源有效耦合; Yb^{3+} 离子的吸收截面也很大, 很适合于用廉价的红外半导体激光器来泵浦。

2. 由于 Yb^{3+} 离子的吸收截面和它的发射截面有较大的重叠, 所以 Yb^{3+} 离子存在着严重的荧光再吸收效应, 使计算所得的发射截面与实测的发射截面有很大的差别。当 Yb^{3+} 离子的

浓度增大,再吸收效应增强。再吸收效应使实测的发射截面在波长较长时偏大,在波长较短时偏小。

3. 在氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃中, Yb^{3+} 离子的荧光寿命比其在石英玻璃中的长。由于再吸收效应的存在,使测得的荧光寿命比计算所得的辐射寿命长。非高浓度掺杂下,辐射寿命随 Yb^{3+} 离子浓度的增大变化不大,高浓度掺杂下,磷酸盐玻璃中出现荧光寿命下降。

4. 在高掺杂浓度时,由于杂质稀土离子和合作上转换作用,使 Yb^{3+} 离子的荧光强度下降,出现浓度猝灭效应。

5. 氟锆酸盐玻璃和磷酸盐玻璃是掺 Yb^{3+} 离子的可选的基质玻璃,在氟锆酸盐玻璃中可获得 2.3 ms 的长的荧光寿命;在磷酸盐玻璃中可获得 $1.06 \mu\text{m}^2$ 较大的发射截面。

参 考 文 献

- 1 J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant. Ytterbium-doped fluoride fibre laser operating at $1.02 \mu\text{m}$. *Electron Lett.*, 1992, **28**(11): 988~ 989
- 2 J. Y. Allain, J. F. Bayon, M. Monerie. *et al.*. Ytterbium-doped silica fibre laser with intracore Bragg gratings operating at $1.02 \mu\text{m}$. *Electron Lett.*, 1993, **29**(3): 309~ 310
- 3 R. M. Klbas, N. G. Anderson, W. D. Laidig *et al.*. Strained-layer InGaAs-GaAs-AlGaAs photopumped and current injection lasers. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **24**(8): 1605~ 1613
- 4 Hiromichi Takegbe, Takahiro Murata, Kenji Morinaga. Compositional dependence of absorption and fluorescence of Yb^{3+} in oxide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(3): 681~ 687
- 5 J. Wang, L. Reekie, W. S. Brocklesby *et al.*. Fabrication, spectroscopy and laser performance of Nd^{3+} -doped lead-silicate glass fibers. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1995, **180**(2/3): 207~ 216
- 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~ 1345
- 7 W. Seeber, E. A. Downing, L. Hesselink *et al.*. Pr^{3+} -doped fluoride glasses. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1995, **189**(3): 218~ 226
- 8 D. E. McCumber. Theory of phonon-terminated optical masers. *Phys. Rev.*, 1964, **134**(2A): A299~ A306
- 9 W. J. Miniscalco, R. S. Quimby. General procedure for the analysis of Er^{3+} cross section. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(4): 258~ 260
- 10 Zou X., Toratani H.. Spectroscopic properties and energy transfers in Tm^{3+} singly- and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ doubly-doped glasses. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1996, **195**(1): 113~ 124

The Influence of Concentration of Yb^{3+} Ions on Luminescence and Fluorescence Lifetime in Fluorozirconate and Phosphate Glasses

Zhang Junjie Zhang Long Qi Changhong Lin Fengying Hu Hefang
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Absorption spectra, emission spectra and fluorescence lifetime were measured with different concentrations of Yb^{3+} -doped, the emission cross section σ_e of Yb^{3+} was calculated. Dependence of luminescence intensity and fluorescence lifetime on concentration of Yb^{3+} was analyzed. No remarkable influence of concentration of Yb^{3+} ions on luminescence intensity and fluorescence lifetime was observed in the case of low level Yb^{3+} doped. Concentration quenching occurred when high level Yb^{3+} was doped. Luminescence intensity and fluorescence decreased because of it. The mechanism of concentration quenching was discussed and explained.

Key words fluorozirconate and phosphate glasses, Yb^{3+} ions, concentration doped, luminescence and luminescence lifetime