

文章编号: 0258-7025(2004)02-0232-05

Yb³⁺ 掺杂氟铝酸盐玻璃的光谱性质

李家成^{1,2}, 李顺光¹, 胡和方^{1,2}, 干福熹^{1,2}

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 根据测得的 Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的吸收光谱和荧光光谱, 分析了 Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的吸收和发射特性, 计算了 Yb³⁺ 离子的发射截面, 讨论了 Yb³⁺ 离子的荧光自吸收效应和浓度猝灭效应。结果表明, 自吸收效应使 Yb³⁺ 离子实测发射截面与计算所得发射截面存在较大差异并使荧光强度降低, 高掺杂时 Yb³⁺ 向杂质 Er³⁺ 的能量传递是导致浓度猝灭的另一重要原因。

关键词 光谱分析; 氟铝酸盐玻璃; Yb³⁺ 离子; 光谱性质

中图分类号 O 433; TQ 171.71+6 文献标识码 A

Spectroscopy of Yb³⁺-doped Fluoroaluminate Glasses

LI Jia-cheng^{1,2}, LI Shun-guang¹, HU He-fang^{1,2}, GAN Fu-xi^{1,2}

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Absorption and emission properties of Yb³⁺-doped fluoroaluminate glasses were analyzed according to the measured absorption and emission spectra. The emission cross section of Yb³⁺ ions was calculated. The fluorescence reabsorption effect and concentration quenching effect of Yb³⁺ ions were discussed. Difference between measured emission section and calculated emission section of Yb³⁺ was caused by the reabsorption effect, which also decreased the fluorescence intensity of Yb³⁺ ions. The energy transfer from Yb³⁺ ions to Er³⁺ ions was the second key factor leading to concentration quenching in heavily Yb³⁺-doped fluoroaluminate glass.

Key words spectrum analysis; fluoroaluminate glass; Yb³⁺ ions; spectroscopic properties

1 引言

InGaAs 激光二极管(LD)的出现, 带动了掺 Yb³⁺ 激光材料研究的再度兴起, 使掺 Yb³⁺ 激光材料成为人们研究的热点。Yb³⁺ 离子的电子构型为 4f¹³, 仅有一个激发态²F_{5/2} 和基态²F_{7/2}, 在晶格场作用下, 产生斯塔克分裂, 形成准四能级的激光运行机构。Yb³⁺ 离子的强吸收峰位于 970 nm 附近, 能与 InGaAs 激光二极管波长(0.9~1.1 μm)有效耦合; 普遍认为, 由于 Yb³⁺ 离子只存在一个 4f 能级跃迁, 因而 Yb³⁺ 离子不存在上转换和激发态吸收问题, 具有很高的能量转换效率。近年来, 许多国际著名研究机构纷纷开展了掺 Yb³⁺ 激光材料的研究, 将其视为发展高功率、高效率激光器的一个

主要途径。

相对于掺 Yb³⁺ 激光晶体, 对掺 Yb³⁺ 激光玻璃的研究却较少。目前, 虽已在硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和氟磷酸盐玻璃中实现了 Yb³⁺ 离子的激光输出^[1~4], 掺 Yb³⁺ 离子的氟铝酸盐光纤激光器和石英光纤激光器也已研制成功^[5, 6], 但对掺 Yb³⁺ 激光玻璃的研究仍处于进展阶段, 主要工作还集中在对其光谱性能研究上。本文研究了 Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的吸收和发射特性, 计算了 Yb³⁺ 离子的吸收截面和发射截面, 测定了 Yb³⁺ 离子²F_{5/2} 的荧光寿命, 并讨论了 Yb³⁺ 离子的荧光自吸收效应和浓度猝灭效应。

收稿日期: 2002-09-06; 收到修改稿日期: 2002-12-18

作者简介: 李家成(1974—), 男, 四川隆昌人, 现为中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事稀土掺杂玻璃的研究。E-mail: jhengl2001@yahoo.com.cn

2 实验方法

2.1 样品制备

所有原料均为分析纯氟化物,其中 YbF₃ 的含量为 99.9% (质量分数)。玻璃摩尔组成为: 35AlF₃-10MgF₂-20CaF₂-10SrF₂-10BaF₂-(15-x)YF₃-xYbF₃ (x=1,2,4)。

配合料外加一定量的 NH₄HF₂ 后碾细混匀,在铂金坩埚中进行熔制。在 900~1000℃ 熔制、澄清后,降到一定温度将玻璃液浇注在预热的铝模上,然后在玻璃转变温度附近进行退火。将退火后玻璃研磨、抛光,加工成尺寸为 20 mm×20 mm×3 mm 的样品,用于吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命的测定。

2.2 光谱测试

光谱测试在常温下进行。吸收光谱、荧光光谱分别在 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 型, HITACHI 330 型光谱仪上测定。荧光光谱所用抽运源为 InGaAs 激光二极管,抽运波长为 940 nm。测量时激发位置离样品边缘 1 mm,以尽量减少荧光自吸收的影响。激发产生的上转换荧光采用 HITACHI 650-60 型光谱仪接收和测量,而近红外荧光则用 PbS 探测器进行接收。单色仪为国产 WDG30 型,光电倍增管为 R940-02 型,荧光信号由 XWT-264 型记录仪记录。测定寿命时,将抽运源(940 nm InGaAs LD)脉冲频率调到 15 Hz,用光电倍增管接收 1000 nm 的荧光信号,示波器上显示其荧光衰减曲线,可直接读出荧光寿命。

2.3 光谱计算

吸收截面 (σ_{abs})、积分吸收截面 (Σ_{abs}) 和自发辐射几率 (A_{rad}) 分别采用以下公式计算^[7,8]

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

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

$$A_{\text{rad}} = \frac{32\pi cn^2(\lambda_p)}{3\lambda_p^4} \Sigma_{\text{abs}} \quad (3)$$

其中, N, L 分别为 Yb³⁺ 离子掺杂浓度和样品厚度; $\lg(I_0/I)$ 为光密度; λ_p 为峰值吸收波长; $n(\lambda_p)$ 为峰值波长处的折射率。折射率的测量是在 V 棱镜折射仪上进行的,通过测量玻璃样品在 486.1 nm, 589.3 nm 和 656.3 nm 的折射率值,然后利用 Cauchy 色散公式 $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$, 来估算其他波长的折射率。

Yb³⁺ 离子的发射截面是根据实测的吸收截面采用倒易法计算得到的^[3,7]

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}} \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{z_l} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right) \quad (4)$$

其中, Z_l, Z_u 分别代表下能级和上能级的配分函数; k 为 Boltzman 常数; E_{z_l} 为零线能量,即上下能级能量最低的支能级之间的能量差;配分函数比 Z_l/Z_u 在常温下近似为其简并度之比的 4/3。

3 结果与讨论

3.1 吸收与发射特性

图 1 给出了根据实测吸收光谱及公式(1)计算得到的 Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的吸收截面。

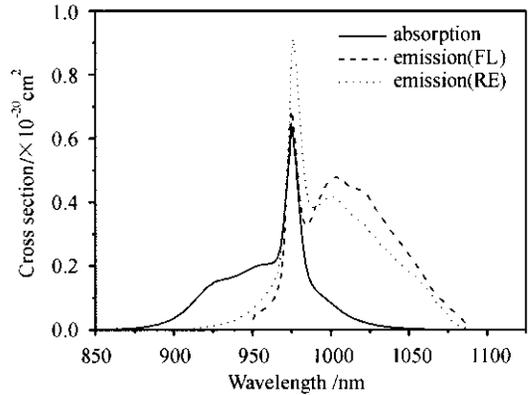


图 1 Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的吸收截面和不同方法计算的发射截面

Fig.1 Absorption cross-section and emission cross-sections calculated by different methods of Yb³⁺ in fluoroaluminate glass

从图 1 可以看出, Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的吸收峰较宽,主吸收峰位于 974 nm 附近,吸收带主要在 850~1050 nm 之间。由于玻璃结构的无序性, Yb³⁺ 在氟铝酸盐玻璃中可位于多种不同的格位,不同格位的 Yb³⁺ 离子由于其能级分裂存在差别和一定程度的能级重叠,这就使 Yb³⁺ 离子 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 吸收不均匀展宽大为加大,并形成连续宽带吸收。Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的吸收截面也较大,在峰值吸收波长 974 nm 处, σ_{abs} 为 $0.64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。因此, Yb³⁺ 离子很适宜采用廉价的红外激光二极管抽运,同时由于 Yb³⁺ 离子从可见光到红外区只有这一个能级,因而 Yb³⁺ 离子很适合于作为其他稀土离子的敏化剂,扩大系统可选择抽运波长范围,增大对抽运光的吸收效率。

图 1 中也给出了根据倒易法计算得到的 Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的发射截面,其峰值最大发

射截面为 $0.91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。在采用倒易法得到发射截面的同时,也采用 Fuchtbauer-Ladenburg (FL) 关系式对 Yb^{3+} 离子的发射截面进行了计算,以检验计算结果的合理性。FL 公式表示为^[7]

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 A_{\text{rad}}}{8\pi c n^2} q(\lambda) \quad (5)$$

其中,自发辐射几率 A_{rad} 可由公式(3)得出,为 562.5 s^{-1} ; $q(\lambda)$ 为归一化的荧光光谱线型函数。采用 FL 公式所得的发射截面也即实测发射截面。图 1 也比较了根据实测吸收光谱用倒易法计算获得的 Yb^{3+} 离子的发射截面和根据实测荧光光谱用 FL 公式计算获得的 Yb^{3+} 离子的发射截面。

从图 1 可以看出,用倒易法计算获得的 Yb^{3+} 离子在氟铝酸盐玻璃中发射截面和用 FL 公式计算获得的 Yb^{3+} 离子的发射截面间存在一定的差异。对于主峰值发射截面 σ_{emp} ,用倒易法计算获得的数值要比采用 FL 法计算得到的数值大,并且差值较大;对次峰发射截面 σ_{ems} ,用倒易法计算获得的数值要比采用 FL 法计算得到的数值小,但差值稍小。这种差别是由 Yb^{3+} 离子的荧光自吸收效应所引起的。由于 Yb^{3+} 离子的吸收截面和发射截面有很大重叠,因而存在荧光的自吸收。从图 1 可以看出, Yb^{3+} 离子在波长较短时的吸收截面比在波长较长时的大,当有荧光产生时, Yb^{3+} 离子就对短波长的荧光产生较强的吸收,而对长波长的荧光吸收较小,而且掺 Yb^{3+} 浓度越大,这一对比吸收就越明显。因此,采用 FL 法得到的 σ_{emp} 要比用倒易法计算得到的 σ_{emp} 低,而其 σ_{ems} 则比倒易法计算得到的 σ_{ems} 大。在峰值波长处,荧光自吸收最严重,因而在该波长处采用这两种方法计算得出的发射截面差值也最大。由此可见,正是由于在采用倒易法计算 Yb^{3+} 离子发射截面时只考虑其吸收特性而不涉及其荧光性能,而采用 FL 法计算发射截面时归一化荧光光谱线型函数 $q(\lambda)$ 受 Yb^{3+} 离子自吸收的影响较大,这就使采用这两种方法计算的 Yb^{3+} 离子发射截面存在一定程度的差异。这种差异刚好反映了荧光自吸收效应对 $q(\lambda)$ 的影响。因此可以认为,利用倒易法计算的 Yb^{3+} 离子的发射截面排除了荧光自吸收效应的影响,具有更高的可信度,尤其是在高浓度 Yb^{3+} 掺杂情况下。由图 1 还可看出,荧光自吸收也使 Yb^{3+} 离子有效荧光宽度展宽。

3.2 浓度猝灭效应

图 2 给出了不同掺杂浓度下 Yb^{3+} 离子在氟铝酸盐玻璃中的荧光光谱。

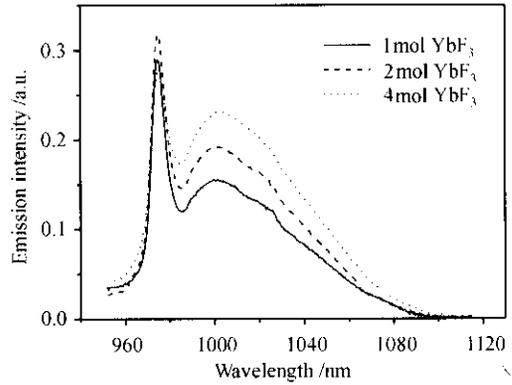


图 2 不同掺 Yb^{3+} 浓度的氟铝酸盐玻璃的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of fluoroaluminate glasses doped with different Yb^{3+} ions

从图 2 可以看出,随 Yb^{3+} 离子浓度由 1 mol 增加到 2 mol,荧光强度变大;而 Yb^{3+} 离子浓度由 2 mol 增加到 4 mol 时,其 975 nm 荧光强度已降到与掺杂 1 mol Yb^{3+} 时的荧光强度相当,已经出现浓度猝灭效应;对 Yb^{3+} 离子发射次峰,荧光强度则随 Yb^{3+} 浓度的增加而变大。这也正好反映了荧光自吸收效应的影响,自吸收使主峰发射强度降低,次峰发射强度增加。因此,高浓度掺杂时严重的荧光自吸收是导致 Yb^{3+} 离子 975 nm 荧光猝灭的一个重要因素。 Yb^{3+} 离子为简单的二能级结构,因而在理论上不存在浓度猝灭效应,只有当 Yb^{3+} 离子浓度足够大,混在 YbF_3 原料中的其他杂质稀土离子的浓度也相应增大时,才导致荧光的浓度猝灭。随 Yb^{3+} 离子浓度的增加,离子间距 (R) 缩短, Yb^{3+} 离子向杂质稀土离子的共振能量传递速率 (P) 也大大增加,从而造成荧光猝灭。由于稀土离子间为电偶极子相互作用,而电偶极子相互作用下 $P \propto R^{-6}$,因此,在高浓度 Yb^{3+} 掺杂时稀土离子间的共振能量传递造成的荧光猝灭更为明显。另外,高浓度掺杂形成的 Yb^{3+} 离子对 (ions pair) 的上转换发光也会造成明显的荧光猝灭。在进行荧光光谱测试时,也观察到了样品明显的上转换绿光。

图 3 为同时测得的样品的上转换荧光光谱。由图 3 可见,上转换发光存在两个绿光发射峰和一个红光发射峰,其峰值分别位于 522 nm, 548 nm 和 660 nm 附近。该上转换红绿光强度分布与峰值位置同 Er^{3+} 离子在氟铝酸盐玻璃中的上转换发光^[9] 非常一致;而 Yb^{3+} 离子对的上转换发光只有一个峰,且峰值位于 500 nm 附近^[10]。据此并结合 Yb^{3+} - Er^{3+} 系

统的能级图(图4),我们确定,该上转换发光由 Er³⁺ 杂质所引起而非 Yb³⁺ 离子对的上转换发光,三个上转换发射峰分别对应于 Er³⁺ 离子的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射跃迁。

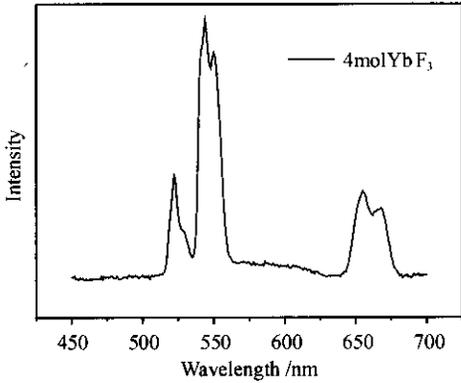


图3 Yb-Er 离子对在氟铝酸盐玻璃中的上转换荧光光谱
Fig. 3 Upconversion luminescence of Yb-Er ions pair in fluoroaluminate glass

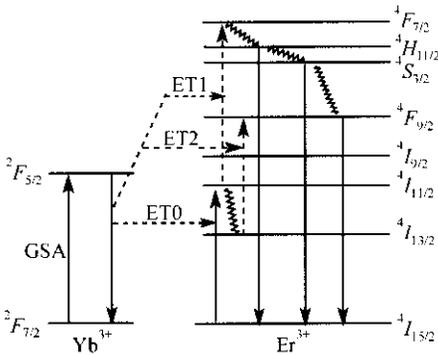


图4 氟铝酸盐玻璃中 Yb³⁺-Er³⁺ 系统的能级图
Fig. 4 Energy level diagram of the Yb³⁺-Er³⁺ system in fluoroaluminate glass

图4中示意给出了 Yb³⁺/Er³⁺ 间的能量传递(ET)和 Er³⁺ 离子三个上转换荧光的发射跃迁。首先,经能量传递 ET0 过程,Er³⁺ ($^4I_{15/2}$) 吸收 Yb³⁺ ($^2F_{5/2}$) 传来的能量跃迁到 $^4I_{11/2}$ 能级;由于氟铝酸盐玻璃声子能量低(约 630 cm⁻¹),Er³⁺ 离子 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 无辐射衰减速率慢,因而部分 Er³⁺ ($^4I_{11/2}$) 可进一步吸收一个抽运光子能量(经 ET1 过程)经 ESA 跃迁到 $^4F_{7/2}$ 能级,部分 Er³⁺ ($^4I_{11/2}$) 则衰减到 $^4I_{13/2}$ 能级;跃迁到 $^4F_{7/2}$ 能级的 Er³⁺ 无辐射衰减到 $^4H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级并进一步发生 $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 辐射跃迁产生 522 nm 和 548 nm 带的上转换绿光。而 $^4F_{9/2}$ 能级粒子数的布居一部分来源于 $^4H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 能级 Er³⁺ 的

无辐射衰减,另外, $^4I_{13/2}$ 能级的 Er³⁺ 吸收 Yb³⁺ 传来的抽运能量(经 ET2 过程)也可经 ESA 跃迁到 $^4F_{9/2}$ 能级,该能级的 Er³⁺ 经 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 辐射跃迁即产生 660 nm 带的上转换红光。本实验中所用 YbF₃ 的纯度为 99.9%,杂质稀土离子含量相对较高,在高浓度 Yb³⁺ 掺杂情况下带入的杂质 Er³⁺ 也较多。在抽运光作用下,由于 Yb³⁺/Er³⁺ 间强烈的共振能量传递和氟铝酸盐玻璃低的声子能量,最终导致了 Er³⁺ 杂质离子在 Yb³⁺ 掺杂氟铝酸盐玻璃中的 522 nm,548 nm 和 660 nm 上转换发光。为减轻杂质 Er³⁺ 离子引起的荧光猝灭,需选用高纯 YbF₃ 原料。Yb³⁺ 对 Er³⁺ 强烈的能量传递,也使激发态 Yb³⁺ 离子数减少,使 Yb³⁺ 离子荧光发射减弱,导致浓度猝灭。Yb³⁺ 离子的浓度猝灭也表现在其荧光寿命的降低上。对掺 Yb³⁺ 浓度分别为 1 mol, 2 mol, 4 mol 的氟铝酸盐玻璃, Yb³⁺ 离子荧光寿命分别为 1.90 ms, 1.80 ms 和 1.15 ms,显然,同掺 Yb³⁺ 浓度为 1 mol 和 2 mol 的相比,在掺 Yb³⁺ 离子浓度为 4 mol 时,其荧光寿命已明显降低,已发生较大的浓度猝灭。由此也可看出, Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中的荧光寿命较长,而长的荧光寿命有利于储能。最后,玻璃中残存的 -OH 也会引起荧光猝灭,但在氟化物玻璃中 -OH 含量较低,其对荧光的猝灭作用较小。

4 结 论

1) Yb³⁺ 离子在氟铝酸盐玻璃中吸收较宽,位于 850~1050 nm 之间,其吸收截面较大,适于采用半导体激光器抽运,其最大吸收截面 σ_{abs} 为 0.64×10^{-20} cm²。

2) Yb³⁺ 离子的吸收截面与发射截面有较大重叠,使 Yb³⁺ 离子存在严重的荧光自吸收, Yb³⁺ 离子浓度越大,自吸收越严重;自吸收效应使计算所得的发射截面与实测发射截面存在较大差异,在波长较大时使实测发射截面偏大,而波长较小时偏小;自吸收也是导致荧光猝灭的重要因素。

3) 高浓度掺杂时 Yb³⁺ 向杂质 Er³⁺ 离子的能量传递是造成 Yb³⁺ 离子浓度猝灭的重要原因, Yb³⁺ 对 Er³⁺ 强烈的敏化作用和氟铝酸盐玻璃低的声子能量在玻璃中产生 Er³⁺ 离子的上转换发光,为减轻浓度猝灭,需选用高纯 YbF₃ 原料。

4) 氟铝酸盐玻璃是掺 Yb³⁺ 离子的可选基质,在氟铝酸盐玻璃中可获得 1.9 ms 长的荧光寿命而

有利于储能。

致谢 感谢胡俊江助工在玻璃性能测试上的热情帮助。

参 考 文 献

- 1 H. W. Etzel, H. W. Gandy, R. S. Ginther. Stimulated emission of infrared radiation from ytterbium-activated silicate glass [J]. *Appl. Opt.*, 1962, **1**(4):534~536
- 2 A. D. Pearson, S. P. S. Porto. Nonradiative energy exchange and laser oscillation in Yb^{3+} - Nd^{3+} -doped borate glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**(12):202~204
- 3 Xuelu Zou, H. Toratani. Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(22):15889~15897
- 4 V. Petrov, U. Griebner, D. Ehrhart *et al.*. Femtosecond self mode locking of $\text{Yb}:\text{fluoride phosphate glass laser}$ [J]. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(6):408~410
- 5 J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant. Ytterbium-doped fluoride fibre laser operating at 1.02 μm [J]. *Electron. Lett.*, 1992, **28**(11):988~989
- 6 J. Y. Allain, J. F. Bayon, M. Monerie *et al.*. Ytterbium-doped silica fibre laser with intracore Bragg gratings operating at 1.02 μm [J]. *Electron. Lett.*, 1993, **29**(3):309~310
- 7 S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith *et al.*. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1992, **28**(11):2619~2627
- 8 W. F. Kruepe. Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1974, **QE-10**(4):450~461
- 9 Zhang Long, Zhang Junjie, Qi Changhong *et al.*. Upconversion fluorescences spectroscopy in AlF_3 -based fluoride glass with high erbium dopant level under 800 nm excitation [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(12):1689~1693
张 龙,张军杰,祁长鸿等. 800 nm 激发下 AlF_3 基氟化物玻璃中高掺 Er^{3+} 的上转换光谱性质[J]. *光学学报*, 1999, **19**(12):1689~1693
- 10 B. Schaudel, P. Goldner, M. Prassas *et al.*. Cooperative luminescence as a probe of clustering in Yb^{3+} doped glasses [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2000, **300~301**:443~449