

# Yb<sup>3+</sup> 离子在氟化物玻璃中的红外光谱性质

张军杰 李毛和 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 根据测得的 Yb<sup>3+</sup> 离子在氟钨酸盐玻璃(ZBLAN)中的吸收光谱和荧光光谱, 分析了 Yb<sup>3+</sup> 离子在氟钨酸盐玻璃中的吸收特性和发光特性; 计算了 Yb<sup>3+</sup> 离子的发射截面  $\sigma_e$ , 讨论了 Yb<sup>3+</sup> 离子的再吸收效应; 增加 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度不会发生浓度淬灭效应。

**关键词** 氟钨酸盐玻璃, Yb<sup>3+</sup> 离子, 红外光谱性质。

## 1 引 言

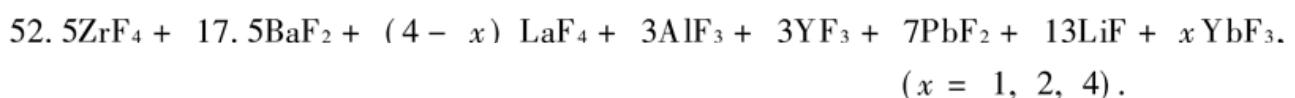
在硅酸盐玻璃、硼酸盐和磷酸盐玻璃系统中掺杂 Yb<sup>3+</sup> 离子已实现了激光输出<sup>[1-3]</sup>。由于 InGaAs 半导体激光器的出现, 带动了掺 Yb<sup>3+</sup> 激光材料研究的再度兴起<sup>[4]</sup>, Yb<sup>3+</sup> 离子吸收带在 0.9~ 1.0  $\mu\text{m}$  波长范围, 可与 InGaAs 半导体抽运源有效耦合。目前, 掺 Yb<sup>3+</sup> 离子的氟钨酸盐光纤激光器和石英光纤激光器也已研制成功<sup>[5, 6]</sup>。

Yb<sup>3+</sup> 离子的电子构型为  $4f^{13}$ , 仅有一个激发态  $F_{7/2}$  和基态  $F_{7/2}$ , 能量间隔约为  $10000\text{ cm}^{-1}$ , 在晶场作用下, 能级产生斯塔克分裂, 形成准四能级结构。由于 Yb<sup>3+</sup> 离子仅存在一个  $4f$  能级跃迁, 所以 Yb<sup>3+</sup> 离子不存在激发态吸收问题, 具有高的光转换效率。Yb<sup>3+</sup> 离子  $F_{7/2}$  能级的吸收峰很宽, 吸收截面也很大, 无需严格控制温度来获得相匹配的半导体抽运源的抽运波长, 适合于用廉价的红外半导体激光器来抽运。Yb<sup>3+</sup> 离子输出的激光波长的可调范围大 ( $1.015\sim 1.140\ \mu\text{m}$ )<sup>[7]</sup>, 抽运波长与激光输出波长非常接近, 量子效率达 90%。近年来, 许多国际著名研究机构, 如美国的 LLNL 和 MIT 实验室, 日本的大坂大学, 英国的安普顿大学等纷纷开展了掺 Yb<sup>3+</sup> 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。

在掺 Yb<sup>3+</sup> 离子的激光基质材料的研究中, 掺 Yb<sup>3+</sup> 激光玻璃的研究还处于光谱性能研究阶段。本文研究了在氟钨酸盐玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 离子的吸收特性及其荧光特性; 计算了 Yb<sup>3+</sup> 离子的发射截面  $\sigma_e$ , 分析了 Yb<sup>3+</sup> 离子的再吸收效应; 测定了 Yb<sup>3+</sup> 离子  $F_{7/2}$  能级的荧光寿命, 并讨论了其浓度淬灭效应。

## 2 实 验

实验所用原料为高纯无水氟化物, 玻璃组分为(摩尔比):



配合料中外加一定量的 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 后研细混均, 在铂金坩埚中进行熔制。熔制温度为 800 ~ 900℃, 退火温度为 270~ 290℃。退火后将玻璃研磨、抛光加工成一定尺寸的样品。

玻璃的吸收光谱用 Lambda-9 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测得, 荧光光谱用日本 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪测得。

### 3 结果和讨论

图 1 为根据吸收光谱得到的 Yb<sup>3+</sup> 离子在氟锆酸盐玻璃中的吸收截面。可以看到, Yb<sup>3+</sup> 离子的该吸收峰很宽, 为 810~ 1080 nm, 且吸收截面较大。由于 Yb<sup>3+</sup> 离子在红外到可见光区只有这一能级, 因此 Yb<sup>3+</sup> 离子很适合于作为其它稀土离子的敏化剂, 扩大系统的抽运波长范围, 增大对抽运光的吸收效率。早在 1976 年, Auzel 就已在 CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> 晶体中实现了 Yb<sup>3+</sup> 离子敏化 Tm<sup>3+</sup> 离子的上转换发光<sup>[8]</sup>。1994 年, 在氟磷玻璃中实现了 683 nm 激发下的 Yb<sup>3+</sup> 离子敏化 Tm<sup>3+</sup> 离子的上转换发光<sup>[10]</sup>。近年来, 重金属氟化物玻璃由于其有利于频率上转换而受到众多注意。Quimby 等<sup>[9]</sup> 研究了一系列 YbF<sub>3</sub> 和 ErF<sub>3</sub> 掺杂的氟化物玻璃中, 中红外到可见光的上转换发光(1 μm → 1.55 μm), 在这些快状材料中频率上转换的效率比在氧化物玻璃中大 4 个数量级, 可与掺有 Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 晶体的效率相比拟。双掺 Er<sup>3+</sup> /Yb<sup>3+</sup> 的石英玻璃光纤在 1.55 μm 波长的激光放大器已被广泛地研究。

由吸收截面可以计算出能级  $\tilde{F}_{3/2}$  的辐射跃迁几率  $A$ :

$$A = \frac{8\pi n^2}{\lambda_p} \int f_a(\nu) d\nu \quad (1)$$

其中,  $n$  和  $\lambda_p$  分别为玻璃的折射率和吸收峰波长。本文中  $A = 563.3 \text{ s}^{-1}$ 。  $\tilde{F}_{3/2}$  能级的寿命  $\tau_{\text{rad}}$  为  $A^{-1}$ , 即 1.77 ms。  $\tilde{F}_{3/2}$  能级在石英玻璃中的寿命为 0.77 ms<sup>[5]</sup>。由此可见, Yb<sup>3+</sup> 离子在氟锆酸盐玻璃中  $\tilde{F}_{3/2}$  能级的寿命长于其在石英玻璃中的能级寿命。长的荧光寿命有利于储能, 在同种激光材料中, Yb<sup>3+</sup> 离子的荧光寿命为 Nd<sup>3+</sup> 离子的三倍多。

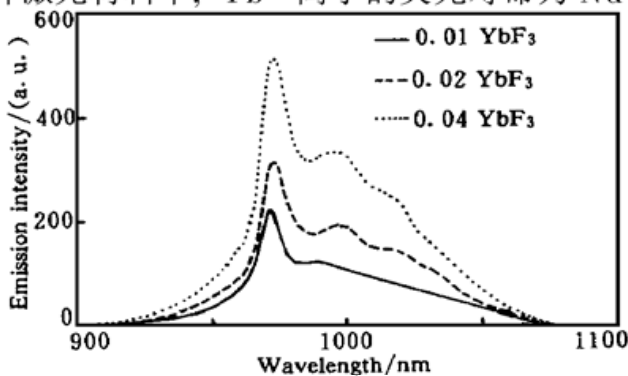


Fig. 2 Fluorescence spectra of Yb<sup>3+</sup> in fluorozirconate glasses. Excited wavelength is 970 nm

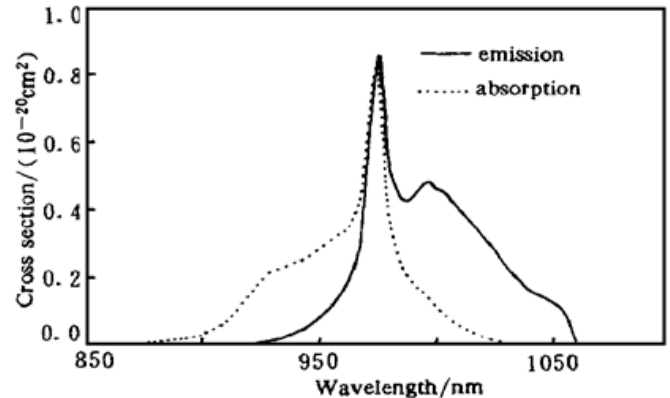


Fig. 1 Absorption and calculated emission cross-sections of Yb<sup>3+</sup> in fluorozirconate glasses

图 2 为 Yb<sup>3+</sup> 离子在氟锆酸盐玻璃中的荧光光谱。激发光波长为 970 nm。发射峰位于 974 nm 左右, 具有较强的荧光强度。当 Yb<sup>3+</sup> 离子的浓度增加时, 荧光强度会变大, 当 Yb<sup>3+</sup> 的摩尔比增大到 0.04 时, 没有观测到荧光猝灭现象。研究表明, 由于 Yb<sup>3+</sup> 离子的能级结构简单, 在理论上 Yb<sup>3+</sup> 离子不存在浓度猝灭效应, 只是当 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度足够大时, 混杂在 Yb<sup>3+</sup> 离子中的其它稀土离子的浓度也相应增大, 才导致荧光的浓度猝灭<sup>[11]</sup>。

根据 McCumber 理论<sup>[12]</sup>,  $\tilde{F}_{7/2} \rightarrow \tilde{F}_{5/2}$  跃迁的发射截面可由  $\tilde{F}_{7/2} \rightarrow \tilde{F}_{5/2}$  跃迁的吸收截面得到

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp \left[ \left( \epsilon - \frac{hc}{\lambda} \right) / K T \right] \quad (2)$$

式中  $\epsilon$  为与温度有关的激发能量, 本实验中  $\epsilon = 10273.3 \text{ cm}^{-1}$ 。K 为玻尔兹曼常数, T 为样品温度,  $\tilde{F}_{7/2} \rightarrow \tilde{F}_{5/2}$  跃迁的吸收截面  $\sigma_a(\lambda)$  由下式计算:

$$\sigma_a(\lambda) = (2.303/Nd) OD(\lambda) \quad (3)$$

图 1 为根据 (2) 式计算所得到的  $\text{Yb}^{3+}$  离子的发射截面。

另一种计算方法是根据 Fuchtbauer-Ladenburg 公式通过测量荧光光谱所得<sup>[13]</sup>:

$$\sigma_e(\lambda) = \lambda^4 g(\lambda) A / 8\pi n^2 c \quad (4)$$

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即是实测发射截面。结果如图 3 所示, 其中  $\text{YbF}_3$  的摩尔比分别为 2% 和 4%。比较图 3 和图 1 可知, 实测发射截面与计算所得的发射截面有很大的差别, 并且, 这种差别随  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加而增大。造成这种现象的原因是由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收截面和发射截面有很大的重叠而引起荧光的再吸收效应<sup>[12]</sup>。由图 1 可知, 由于在波长较短时,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收截面比较大, 所以当有荧光产生时,  $\text{Yb}^{3+}$  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 3 中, 在短波长部分, 用摩尔比为 0.02 的样品测得的发射截面比用摩尔比为 0.04 的样品测得的发射截面大, 而在长波部分, 情况正好相反。

图 4 为  $\text{Yb}^{3+}$  离子  $\tilde{F}_{7/2} \rightarrow \tilde{F}_{5/2}$  跃迁的荧光寿命  $\tau$  与  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的关系。由图可见,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的荧光寿命随其掺杂浓度的增加变化不大, 为 2.3~2.4 ms, 该结果与文献[12]相符。一般情况下  $\tau_{\text{rad}} > \tau$ , 本文中  $\tau_{\text{rad}} = 1.77 \text{ ms}$ , 故有  $\tau_{\text{rad}} < \tau$ , 这一结果也是由于荧光的再吸收效应所引起的<sup>[12]</sup>。 $\tau$  的增大可以被用来减小激光器的阈值; 当  $\text{Yb}^{3+}$  离子为敏化剂时, 还可以用来增大能量传递的效率。

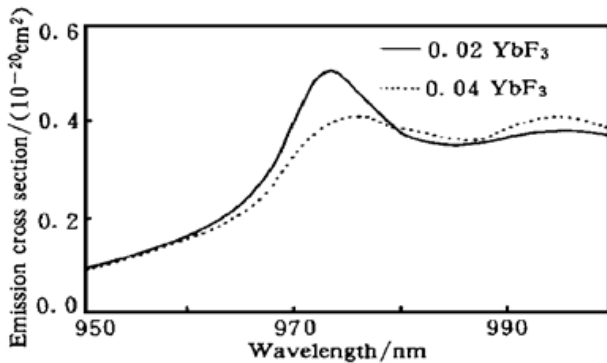


Fig. 3 The measured emission cross sections of  $\tilde{F}_{7/2} \rightarrow \tilde{F}_{5/2}$  transitions. The mass ratio  $\text{YbF}_3$  is 2% and 4%, respectively

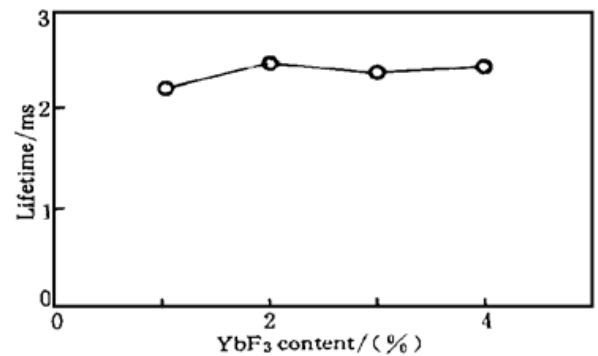


Fig. 4 Dependence of lifetime of  $\tilde{F}_{7/2} \rightarrow \tilde{F}_{5/2}$  transitions on concentration of  $\text{Yb}^{3+}$

结 论 1)  $\text{Yb}^{3+}$  激活离子在可见到红外区只有一个吸收带, 对应于  $\tilde{F}_{7/2} \rightarrow \tilde{F}_{5/2}$  能级跃迁, 具有 810~1080 nm 宽的吸收峰, 适宜于半导体激光器抽运。 $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收截面和它的发射截面有较大的重叠, 所以  $\text{Yb}^{3+}$  离子存在严重的再吸收效应。当  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度增大, 再吸收效应增强。由于再吸收效应, 使计算所得的发射截面与实测的发射截面有很大的差别。

2) 在氟锆酸盐玻璃中  $\text{Yb}^{3+}$  离子  $\tilde{F}_{7/2}$  能级的荧光寿命  $\tau_{\text{rad}}$  为 1.77 ms, 长于其在石英玻璃

中荧光寿命。 $F_{3/2}$  长的荧光寿命, 利于高储能, 因此对高功率激光非常有用。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。辐射寿命随 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度的增加变化不大, 为 2.3~ 2.4 ms。

3) Yb<sup>3+</sup> 离子的能级结构很简单, 浓度很大时也不发生浓度猝灭效应。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Etzel H W, Gandy H W, Ginther R J. Stimulated emission of infrared radiation from ytterbium-activated silicate glass. *Appl. Opt.*, 1962, **1**(4) : 534~ 536
- [ 2 ] Pearson A D, Porto S P S. Non-radiative energy exchange and laser oscillation in Yb<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> doped borate glas. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**(2) : 202~ 204
- [ 3 ] Adam J L, Lucas J, Jiang Shibin. Recent developments in rare-earth -doped glasses. *Proc. SPIE*, 1997, **2996** : 14~ 19
- [ 4 ] Klbas R M, Anderson N G, Laidig W D *et al.*. Strained-layer InGaAs-GaAs-AlGaAs photopumped and current injection lasers. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **QE-24**(8) : 1605~ 1613
- [ 5 ] Allain J Y, Monerie M, Poignant H. Ytterbium-doped fluoride fiber laser operating at 1.02  $\mu$ m. *Electron Lett.*, 1992, **28**(11) : 988~ 989
- [ 6 ] Allain J Y, Bayon J F, Monerie M *et al.*. Ytterbium-doped silica fiber laser with intracore Bragg gratings operating at 1.02  $\mu$ m. *Electron Lett.*, 1993, **29**(3) : 309~ 310
- [ 7 ] Hanna D C, Percival R M, Perry I R *et al.*. Continuous-wave oscillation of a monomode ytterbium-doped fiber laser. *Electron Lett.*, 1988, **24**(17) : 1111~ 1113
- [ 8 ] Ozen G, Denis J P, Wu Xu *et al.*. Upconversion luminescence of in doped fluorophosphate glasses under 683 excitation. *J. Non-Cryst Solids.*, 1994, **176**(1) : 147~ 156
- [ 9 ] Quimby R S. Efficient frequency up-conversion via energy transfer in fluoride glasses. *Electron. Lett.*, 1987, **23**(1) : 32~ 34
- [ 10 ] Seeber W, Downing E A, Hesselink L *et al.*. Pr<sup>3+</sup>-doped fluoride glasses. *J. Non-Cryst Solids.*, 1995, **189**(3) : 218~ 226
- [ 11 ] Snmida D S, Fan T Y. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurement in solid-state laser media. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(17) : 1343~ 1345
- [ 12 ] McCumber D E. Theory of phonon-terminated optical masers. *Phy. Rev.*, 1964, **134**(2A) : A299~ A306
- [ 13 ] Zou X, Toratani H. Spectroscopic properties and energy transfers in Tm<sup>3+</sup> singly- and Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> doubly doped glasses. *J. Non-Cryst Solids.*, 1996, **195**(1) : 113~ 124

## Infrared Luminescence of Yb<sup>3+</sup> -Doped Ions in Fluoride Glasses (ZBLAN)

Zhang Junjie    Li Maohe    Hu Hefang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 22 September 1998)

**Abstract** Absorption and Luminescence properties of Yb<sup>3+</sup> ions in fluorozirconate glasses were analyzed according to the measurement of absorption and emission spectra. The emission cross of Yb<sup>3+</sup> was calculated and the reabsorption effect of Yb<sup>3+</sup> ions was discussed. No concentration quenching was observed with increasing the concentration of Yb<sup>3+</sup> ions in fluorozirconate glasses.

**Key words** fluoride glasses, Yb<sup>3+</sup> ions, infrared luminescence property.