

# Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度对 Yb : YAG 晶体发光及 荧光寿命的影响\*

毛艳丽 丁 菲 顾玉宗

(河南大学光学与光电子技术研究所, 开封 475001)

**摘 要** 研究了不同掺杂浓度 Yb : YAG 晶体的发光特性和荧光寿命. Yb<sup>3+</sup> 在 YAG 晶体中的掺杂浓度分别为 5at%、10at%、20at%、30at%. Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度越高, Yb : YAG 晶体的吸收系数越大. 采用 940 nm 波长的 LD 泵浦源和 TRIA X550 荧光谱仪, 对这一系列掺有不同浓度 Yb<sup>3+</sup> 的 Yb : YAG 晶体进行了荧光光谱的测定. 结果表明: 在 1030 nm 主发光波段的荧光强度以 10at% Yb : YAG 的为最强. 同时发现它在 450 nm~680 nm 波段有明显的可见发光, 其强度随 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加而迅速地增强. Yb : YAG 晶体的荧光寿命存在浓度猝灭现象, 对猝灭机制进行了分析研究, 指出浓度猝灭的主要原因是合作发光和痕量稀土离子的上转换发光.

**关键词** Yb : YAG 晶体; 发光和荧光寿命; 合作发光; 上转换发光

**中图分类号** O482.31 **文献标识码** A

## 0 引言

近年来, 对掺 Yb<sup>3+</sup> 离子激光材料的研究引起了人们很大的兴趣<sup>[1,2]</sup>, 这主要是因为 Yb<sup>3+</sup> 离子的能级结构比较简单, 一些对激光性能不利的因素, 如激发态吸收、交叉弛豫、上转换等过程均不存在. 量子缺陷低, 这将导致大的本征激光斜率效率, 降低了材料中的热负荷. 荧光寿命长, 有利于储能. 另外 Yb<sup>3+</sup> 离子吸收带在 0.9~1.1 μm 波长范围, 吸收线宽宽, 能与 InGaAsLD 泵浦源有效耦合而无需严格的温度控制, 这有利于实现半导体泵浦的高效、高功率、集成化、小型化的全固态激光器.

在掺 Yb<sup>3+</sup> 离子的激光材料中, Yb : YAG 晶体有许多优点更适合于高功率激光运行, 例如热导率高、机械性能好、可实现高浓度掺杂、各向同性等, 因而成为国际上的研究热点之一. 目前采用 InGaAs 二极管侧面、端面泵浦 Yb : YAG 晶体已获得高效、高功率激光输出, 实现了脉冲、连续、可调谐以及飞秒激光输出<sup>[3~7]</sup>. Yb : YAG 晶体一个很大的优点是可进行高浓度掺杂, 已有实验证实 Yb<sup>3+</sup> 离子可以百分百代替 Y<sup>3+</sup> 而生成 YbAG<sup>[8]</sup>. 高浓度的 Yb : YAG 有利于实现微片式高效激光器且可以降低对二极管激光器光束质量的要求. 本文研究了 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度对 Yb : YAG 晶体光谱性能的影响, Yb<sup>3+</sup> 离子的掺杂浓度分别为 5at%、10at%、20at% 和 30at%, 从理论和实验两方面分析解释了 Yb :

YAG 晶体的浓度猝灭现象, 提出 Yb : YAG 晶体浓度猝灭的主要原因是 Yb<sup>3+</sup> 离子间的合作发光和 Yb<sup>3+</sup> 离子与痕量杂质离子间的能量传递所导致的.

## 1 实验

Yb : YAG 晶体的生长采用中频感应加热提拉法沿〈111〉方向生长, 晶体生长所用原料为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sup>3+</sup> 离子的掺杂浓度分别为 5at%、10at%、20at% 和 30at%. 样品沿垂直于〈111〉方向切割加工成 6×6×1 mm<sup>3</sup> 大小, 两大面抛光. 吸收光谱在 Lambda 9 分光光度计上测量, 测试准确度小于 0.2 nm, 荧光光谱用荧光谱仪 (TRIA X550) 测量, 测量范围 300 nm~1700 nm, 测量准确度小于 0.1 nm. 荧光光谱和荧光寿命的测试均用国产 InGaAs 半导体激光器做激发光源, 激发波长 940 nm, 样品信号经透镜、单色仪、光电倍增管后由记录仪和示波器分别记录荧光信号, 为减少自吸收的影响, 尽量靠近样品前端面激发.

## 2 结果和讨论

图 1 是不同浓度 Yb : YAG 晶体在常温下的吸收光谱, 它们有三个主吸收带, 分别位于 914 nm、941 nm 和 969 nm. 其中 941 nm 吸收峰最强, 吸收线宽为 18 nm, 经常被用作泵浦波长, 还有一吸收峰在 1.03 μm, 是由于<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 较高子能级的热布居导致的. 从图中可以看出, 随 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的增加, Yb : YAG 晶体的吸收系数明显增加, 5at% Yb : YAG 晶体在 941 nm 的吸收系数为 6.1 cm<sup>-1</sup>, 10at%、20at% 和 30at% Yb : YAG 晶体的吸收系数

\* 河南省骨干教师基金资助项目

Tel: 0378-2866489 Email: maoyanli@163.net

收稿日期: 2004-12-30

依次为  $11.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $22.7 \text{ cm}^{-1}$  和  $31 \text{ cm}^{-1}$ 。图 2 是不同浓度 Yb:YAG 晶体在常温下的荧光光谱,激发波长为  $940 \text{ nm}$ 。从图 2 可见,不同浓度 Yb:YAG 晶体的发光峰位、线宽是相同的,主发射峰均位于  $1.03 \mu\text{m}$ ,但发光强度随浓度而变化,以  $10\text{at}\% \text{ Yb:YAG}$  晶体的发光强度最强,发光强度顺序依次为  $10\text{at}\% > 5\text{at}\% > 20\text{at}\% > 30\text{at}\%$ ,当  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺杂浓度大于  $10\text{at}\%$  时,荧光强度不再增加反而降低,说明高浓度掺杂下荧光猝灭过程的存在。

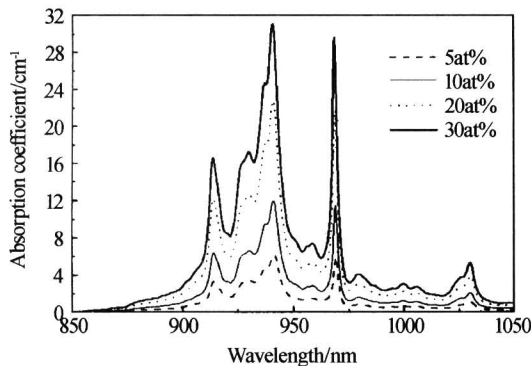


图 1 不同浓度 Yb:YAG 晶体的吸收光谱  
Fig. 1 Absorption spectra of Yb:YAG crystals with different Yb ion concentration

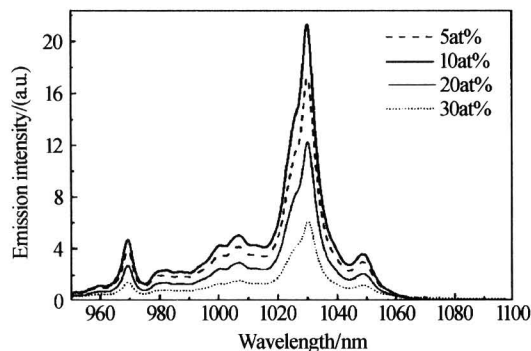


图 2 不同浓度 Yb:YAG 晶体在近红外波段的荧光光谱  
Fig. 2 Near infrared emission spectra of Yb:YAG crystals with different Yb ion concentration

$\text{Yb}^{3+}$  离子仅有两个电子态,基态  $^2F_{7/2}$  和激发态  $^2F_{5/2}$ ,相隔大约  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ,更高的激发态在  $5d$  构形内,与  $^2F_{5/2}$  相距大约  $100000 \text{ cm}^{-1}$ ,在紫外波段。由于缺乏其它的  $4f$  能级,上转换、激发态吸收和交叉弛豫这些易导致浓度猝灭的过程从理论上来说都不存在,又因为在 Yb:YAG 晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  离子代替  $\text{Y}^{3+}$  离子,两者半径比较接近,易于置换。因此,通常认为对 Yb:YAG 晶体进行高浓度掺杂而不存在浓度猝灭,但对不同浓度 Yb:YAG 晶体荧光寿命的测试发现,  $5\text{at}\%$ 、 $10\text{at}\%$  Yb:YAG 晶体的荧光寿命都约为  $1.3 \text{ ms}$ ,  $20\text{at}\%$  Yb:YAG 晶体的荧光寿命降为  $1.2 \text{ ms}$ ,  $30\text{at}\%$  Yb:YAG 晶体的为  $1.1 \text{ ms}$ ,有实验报导当  $\text{Yb}^{3+}$  离子百分百代替  $\text{Y}^{3+}$  而生成 YbAg 时,其荧光寿命只有  $0.664 \text{ ms}$ <sup>[8]</sup>,表明 Yb:

YAG 晶体中同样存在浓度猝灭现象。

对 Yb:YAG 晶体浓度猝灭的原因本文认为主要是由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子间的合作发光和  $\text{Yb}^{3+}$  离子与杂质稀土离子间的共振能量传递作用所导致的。当用  $940 \text{ nm}$  或  $980 \text{ nm}$  红外光激发 Yb:YAG 晶体时,发现有明显的可见发光,掺杂浓度越高,可见发光越强,如图 3。不同浓度 Yb:YAG 晶体在  $940 \text{ nm}$  激发下可见光波段的荧光光谱与  $980 \text{ nm}$  激发时获得的荧光光谱相同。 $5\text{at}\%$  Yb:YAG 晶体的可见发光较弱,随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加,可见发光强度明显增强,图 3 显示了丰富的发光谱带。 $\text{Yb}^{3+}$  离子的电子构型为  $4f^{13}$ ,由于镧系收缩,  $4f$  壳层的电子超过 7 个其受的屏蔽越来越小,所以与其它镧系离子相比, Yb 的  $4f$  电子所受屏蔽较少<sup>[9]</sup>,因此它与晶格和近邻离子相互作用较强,易产生合作发光,这一现象早在 1970 年在  $\text{YbPO}_4$  多晶粉末已被观察到<sup>[10]</sup>。但同时生长 Yb:YAG 晶体时,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的使用易引入其它稀土离子,例如  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  等,这些离子在可见光波段有较强的发光,特别是  $\text{Yb}^{3+}$  离子与这些离子间能形成有效的能量传递,使得这些稀土离子在很微量的掺杂下也能产生有效的发光。为确定 Yb:YAG 晶体中引入的稀土离子的种类和含量,实验采用了等离子发射光谱法(ICP)测量这些稀土杂质的含量,测得的结果为每  $100 \text{ g}$  Yb:YAG 样品中 Er 的含量  $0.002 \text{ g}$ , Ho 的含量  $0.001 \text{ g}$ ,其它稀土离子的含量均较小,结果表明 Yb:YAG 晶体中主要的杂质稀土离子是  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  离子。

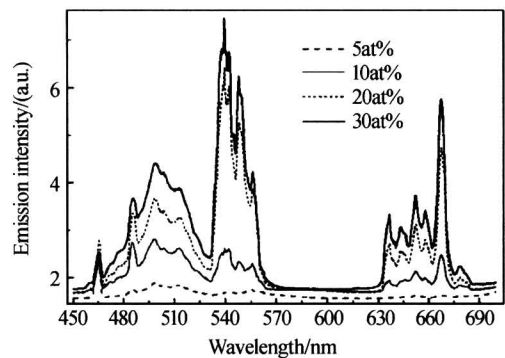


图 3 不同浓度 Yb:YAG 晶体在可见光波段的荧光光谱  
Fig. 3 Emission spectra in the visible region of Yb:YAG with different Yb ion concentration

$\text{Yb}^{3+}$  离子与  $\text{Er}^{3+}$  离子间的上转换发光可以产生  $483 \text{ nm}$ 、 $524 \text{ nm}$ 、 $543 \text{ nm}$  以及  $654 \text{ nm}$  左右的发射<sup>[11]</sup>。 $\text{Yb}^{3+}$  离子与  $\text{Ho}^{3+}$  离子之间的上转换发光可以发射  $535 \text{ nm} \sim 560 \text{ nm}$  附近的绿色发光带和  $640 \text{ nm} \sim 675 \text{ nm}$  附近的红色发光<sup>[12]</sup>。从  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  的上转换发光可见它们的主发光带主要在  $540 \text{ nm}$  和  $650 \text{ nm}$  左右,而对应 Yb:YAG 晶体可见发光谱中

较宽的蓝色发光带(450 nm~520 nm)应归于 Yb<sup>3+</sup> 离子间的合作发光.

合作发光是上转换机理中的一种,在这种系统中,吸收和辐射不发生在同一激活离子,而是两个 Yb<sup>3+</sup> 离子间,相互作用的两个激发态 Yb<sup>3+</sup> 离子同时湮灭,产生一合作发射,发射光子能量是单离子发光能量的两倍,因此合作发射谱可以用 Yb<sup>3+</sup> 离子的红外发射谱的自卷积来模拟,计算的可见发射谱以及测得的 450 nm~520 nm波段的可见发射谱如图4.除 485 nm 的强荧光峰外,计算的可见发射谱的荧光峰位和荧光峰的数目与测得的基本相同,485 nm 的尖锐的荧光峰是 Er<sup>3+</sup> 离子的上转换发光,466 nm 的荧光峰是激发光 940 nm 的二级衍射线,用 980 nm 激发时,此线消失,但 484 nm 处又出现 980 nm 的二级衍射线.

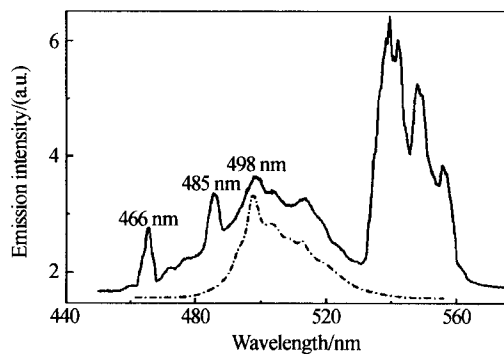


图4 Yb : YAG 晶体的合作发射光谱线(实线)和近红外发射谱的自卷积(虚线)

Fig. 4 Cooperative luminescence spectrum (continuous line) and self-convolution of the infrared emission spectrum (dotted line) of Yb : YAG

本文认为在 Yb : YAG 晶体中的浓度猝灭主要是两方面的作用.一个是合作发光,一个是 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料引入的其它稀土离子的上转换发光.根据速率方程,脉冲光激发之后,<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 激发态能级的粒子数 N 随时间的变化为<sup>[13]</sup>

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

式中  $\omega$  代表上能级辐射驰豫速率, $\alpha$  代表合作发光速率.求解速率方程,并取当  $N(t)$  衰减到  $e^{-1}$  的时间作为寿命,得到

$$t = -\ln\{[(\omega + \alpha N_0) * \exp(-1)] / [\omega + \alpha N_0 * \exp(-1)]\} / \omega \quad (2)$$

$N_0$  为<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 能级的初始粒子数.当掺杂浓度较低时,可以认为离子间无相互作用, $\alpha = 0$ ,寿命为  $t = 1/\omega$ ,此时荧光寿命与浓度无关.当浓度高到一定程度时,由于离子之间的偶极相互作用,存在着合作发光,使得  $\alpha$  不为 0,此时测量寿命与浓度有关,浓度越高,寿命越低.

Er<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup> 的含量虽然非常微小,但通过 Yb<sup>3+</sup>

离子与稀土离子间能量传递而导致的稀土离子的上转换发光效率是合作发光效率的 10<sup>5</sup> 倍<sup>[13]</sup>,所以非常低的含量也表现出较强的可见发光.Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度越高,杂质稀土离子含量越大,其上转换发光强度也越强.根据 Bo Peng 等人对 Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 双掺系统的研究<sup>[12]</sup>,在 Ho<sup>3+</sup> 的掺杂浓度较低时,Yb<sup>3+</sup> 荧光强度衰减具体描述为

$$1/\tau - 1/\tau_0 = K_D N_A N_D \quad (3)$$

$\tau_0$  是施主离子在单掺系统中的荧光寿命, $N_A$  是受主离子浓度, $N_D$  是施主离子浓度, $K_D$  为常量.

从式(3)可以看到双掺系统的荧光寿命与施主离子 Yb<sup>3+</sup> 的浓度  $N_D$  和受主离子 Er<sup>3+</sup> 或者 Ho<sup>3+</sup> 的浓度  $N_A$  是直接相关的,显然随着 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的增加,Er<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup> 离子含量也增高,Yb : YAG 的荧光寿命将被减小.

综上所述,在 Yb : YAG 晶体中浓度猝灭的主要原因就是 Yb<sup>3+</sup> 离子间的合作发光和 Yb<sup>3+</sup> 与稀土杂质离子间的上转换发光作用,使受激 Yb<sup>3+</sup> 离子没有完全辐射驰豫,而是发生了其它通道的驰豫,导致荧光寿命的减小.

### 3 结论

测量了不同掺杂浓度下 Yb : YAG 晶体的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命.Yb<sup>3+</sup> 离子在 YAG 晶体中的掺杂浓度分别为 5at%、10at%、20at% 和 30at%,研究发现,Yb : YAG 晶体的吸收系数随 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的增加而明显增加,但荧光强度随 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度的增加先增强后降低,以 10at% Yb : YAG 晶体的荧光强度最强.Yb : YAG 晶体的荧光寿命存在浓度猝灭现象.实验和理论分析表明,Yb : YAG 晶体的浓度猝灭主要归因于 Yb<sup>3+</sup> 离子间的合作发光作用和 Yb<sup>3+</sup> 离子与杂质稀土离子 Er<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup> 之间的能量传递所导致的上转换发光作用.

### 参考文献

- 1 阮双琛,杨冰,朱春艳,等. 2.2W 掺 Yb<sup>3+</sup> 双层光子晶体光纤激光器. 光子学报,2004,33(1):15~16  
Ruan S C, Yang B, Zhu C Y, et al. Acta Photonica Sinica, 2004,33(1):15~16
- 2 徐晓东,赵志伟,宋新平,等. Yb : YAG 晶体的晶胞参量及 Yb<sup>3+</sup> 分凝系数的研究. 光子学报,2004,33(5):567~569  
Xu X D, Zhao Z W, Song P X, et al. Acta Photonica Sinica, 2004,33(5):567~569
- 3 Bruesselbach H W, Sumida D S. 69-W-average-power Yb : YAG laser. Opt Lett, 1996,21(7):480~482
- 4 Bibeau C, Beach R J, Mitchell S C, et al. High-average-

- power 1  $\mu\text{m}$  performance and frequency conversion of a diode-end-pumped Yb : YAG laser. *IEEE J Quant Electron*, 1998, **34**(10): 2010~2019
- 5 Fan T Y, Klunk S, Henein G . Diode-pumped Q-switched Yb : YAG laser. *Opt Lett*, 1993, **18**(6): 423~425
- 6 王勇刚, 马骁宇, 居桂方, 等. 用表面态型半导体可饱和吸收镜实现 Yb : YAG 激光器被动调 Q 锁模. 光子学报, 2005, **34**(1): 11~13  
Wang Y G, Ma X Y, Ju G F, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(4): 11~13
- 7 Honea E C, Beach R J, Mitchell S C, *et al.* High-power dual-rod Yb : YAG laser. *Opt Lett*, 2000, **25**(10): 805~807
- 8 Falgun D P, Eric C H, Joel S, *et al.* Laser demonstration of Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YbAG) and materials properties of highly doped Yb : YAG. *IEEE J Quantum. Electron*, 2001, **37**(1): 135~144
- 9 Ellens A, Andre H, Heerdt M L H, *et al.* The variation of the electron-phonon coupling strength through the trivalent lanthanide ions series. *Proceedings of the Tenth International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids*, 1996, **66&67**: 240~246
- 10 Eiichiro N, Shigeo S. Cooperative luminescence in YbPO<sub>4</sub>. *Phys Rev Lett*, 1970, **25**(25): 1710~1712
- 11 Bor-Chyuan H, Jiang S B, Luo T, *et al.* Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er<sup>3+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses. *J Opt Soc Am B*, 2000, **17**(5): 833~839
- 12 Bo P, Tetsuro I. Blue, green and 0.8  $\mu\text{m}$  Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> doped upconversion laser glasses, sensitized by Yb<sup>3+</sup>. *Optical Materials*, 1995, **4**(6): 701~711
- 13 雷宁, 姜中宏. Yb<sup>3+</sup> 掺杂固体中的浓度猝灭机制. 中国激光, 1995, **A22**(11): 857~860  
Lei N, Jiang Z H. *Chinese Journal of Lasers*, 1995, **A22**(11): 857~860

## The Influence of Concentration of Yb<sup>3+</sup> Ions on Luminescence and Fluorescence Lifetime in Yb : YAG Crystals

Mao Yanli, Ding Fei, Gu YuZong

*Institute of Optics & Photoelectronic Technology, He'nan University, Kai feng 475001*

Received date: 2004-12-30

**Abstract** The luminescent properties and fluorescence lifetime of Yb : YAG crystals with different concentration of Yb<sup>3+</sup>-doped were studied. Yb<sup>3+</sup> ions dopant concentration is 5at%, 10at%, 20at% and 30at%, respectively. The absorption coefficients of Yb : YAG crystals become larger with increasing Yb<sup>3+</sup> ions concentration. Their fluorescence spectra was measured by using LD with a wavelength of 940 nm as the pumping source and TRIA X550 fluorescence spectrum measurement device. The result indicates that 10at% Yb : YAG crystals possessed the highest fluorescence intensity at the main luminescence band, 1030 nm. Simultaneously, the clearly visible luminescence was observed in Yb : YAG crystals at 450 nm~680 nm bands, and the intensity of which increases rapidly with the increase of Yb<sup>3+</sup> ions dopant concentration. There are concentration quenching phenomenon in Yb : YAG crystals. This phenomenon was studied, and the decrease of fluorescence lifetime is attributed to up-conversion emission of trace rare-earth ions and cooperative luminescence of the Yb<sup>3+</sup> ion.

**Keywords** Yb : YAG crystals; Luminescence and fluorescence lifetime; Cooperative luminescence; Up-conversion emission



**Mao Yanli** was born in 1972, and now is an associate professor in Department of Physics in Henan University. She received her M. S. degree from Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, CAS in 1998 and received her Ph. D. degree from Shanghai Institute of Optics and Precision Mechanics, CAS in 2002. Her research interests include laser spectroscopy, dynamics and nonlinear optical properties of materials.