

# 荧光捕获效应对 $\text{Yb}^{3+}$ 磷酸盐玻璃光谱性质的影响\*

戴世勋<sup>1,2)</sup> 杨建虎<sup>1)</sup> 戴能利<sup>1)</sup> 徐时清<sup>1)</sup> 温 磊<sup>1)</sup> 胡丽丽<sup>1)</sup> 姜中宏<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

<sup>2)</sup>华南理工大学光通讯材料研究所, 广州 510641)

(2002 年 7 月 16 日收到, 2002 年 9 月 28 日收到修改稿)

测试了不同掺杂浓度和不同厚度下  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 计算了积分吸收截面、吸收截面、受激发射截面、自发辐射寿命以及荧光有效线宽等光谱参数, 讨论了荧光俘获效应对  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃光谱性质的影响. 结果表明荧光俘获效应随样品厚度和掺杂浓度的增加而增大. 由于荧光俘获效应的存在使得测量的  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃荧光寿命明显长于计算的荧光寿命, 在 0.2mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  低掺杂浓度下采用不同厚度 (< 4mm) 的样品测量的荧光寿命之间误差为 30% 左右, 高浓度 (6mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) 掺杂下误差可达 43%. 荧光俘获还造成荧光谱线加宽, 导致荧光有效线宽在低浓度 (0.2mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) 时增加 14%, 在高掺杂浓度 (6mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) 下增加 30% 以上.

关键词: 荧光俘获, 掺镱磷酸盐玻璃, 荧光光谱

PACC: 7855, 4255R, 7840

## 1. 引 言

对于固体增益介质而言, 吸收截面 ( $\sigma_{\text{ab}}$ ), 受激发射截面 ( $\sigma_{\text{em}}$ ) 和荧光寿命 ( $\tau$ ) 三个参数是最基本的光谱参量, 准确测定这些参数可以为激光材料的优化筛选提供重要依据. 同种稀土离子在同一基质材料中, 不同研究者报道的截面大小和荧光寿命往往相差很大, 产生这些差异的一个重要原因是荧光俘获效应引起了测试和计算误差, 尤其对那些吸收光谱和荧光光谱在某波段相互重叠的稀土离子 (例如  $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  对应的 0.98 $\mu\text{m}$ ,  $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  对应的 1.53 $\mu\text{m}$  等) 而言尤为严重.  $\text{Yb}^{3+}$  离子在磷酸盐玻璃基质中吸收光谱和荧光光谱在 975nm 中心位置相互重叠, 处于  ${}^2\text{F}_{5/2}$  激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  离子自发辐射释放的光子被处于  ${}^2\text{F}_{7/2}$  基态的离子吸收后跃迁到激发态  ${}^2\text{F}_{5/2}$  能级, 这些新生的激发态离子又自发辐射释放出光子, 它们又重新被基态吸收, 整个过程重复进行, 其净结果是测量的荧光寿命比单个的  $\text{Yb}^{3+}$  离子荧光寿命长, 这就是所谓的“荧光俘获效应”<sup>[1]</sup>. 荧光俘获效应还影响发射光谱形状造成对受激发射截面、荧光有效半高宽等光谱参数的测量和计算产生

较大误差. 减少荧光俘获效应有利于准确评估  $\text{Yb}^{3+}$  激光材料的光谱和激光性能.

到目前为止, 许多研究者只是指出了  $\text{Yb}^{3+}$  离子在晶体<sup>[1]</sup>或玻璃基质<sup>[2-5]</sup>中存在荧光俘获效应, 但很少深入研究荧光俘获对荧光寿命、发射截面等光谱参数具体影响大小. 荧光俘获效应往往与样品厚度、稀土离子掺杂浓度大小等因素密切相关. 作者在以前  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃研究工作中发现高浓度掺杂下存在较强的荧光俘获效应导致测量的荧光寿命远大于计算的荧光寿命<sup>[5]</sup>, 本文在此研究基础上<sup>[5-8]</sup>具体讨论了荧光俘获效应在不同掺杂浓度和不同厚度下对  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃光谱性质具体影响大小.

## 2. 实 验

选取玻璃组分 (mol%) 为:  $(65\text{P}_2\text{O}_5 - (25 - x)\text{BaO} - 5\text{K}_2\text{O} - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Yb}_2\text{O}_3)$  ( $x = 0.2, 1, 6$ ) 采用激光玻璃专用高纯原料进行玻璃熔制,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  以偏磷酸盐形式引入, 其中  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的纯度  $\geq 99.9\%$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  纯度  $\geq 99.99\%$ . 按照配制 500g 左右玻璃的配方称取各种原料, 混合均匀后倒入 500ml 的石英坩埚中于 1200 $^\circ\text{C}$  左右的硅碳

\* 国家自然科学基金 (批准号 60207006) 和上海市科委光科技 (批准号 012261002) 资助的课题.

棒电炉中熔化 30min, 然后通氧除水, 直到荧光寿命达到饱和后, 再经搅拌, 澄清后, 浇注在铁模上, 移入预热到一定温度 ( $T_g$  以上  $30^\circ\text{C}$  左右) 的马弗炉中退火. 将三种玻璃加工成  $\phi 20\text{mm} \times 0.5, 1, 2, 3, 4\text{mm}$  五种尺寸二大面抛光样品. 玻璃的折射率用 V 棱镜折光仪测定. 红外光谱采用 HITACHI 270-50 型红外分光光度计进行测量. 荧光光谱测试采用功率为 2W, 工作中心波长为 940nm 的 LD 作为激发源, 荧光光谱由法国 Jobin-Yvon 公司的 TRIAX550 型光谱仪记录. 荧光寿命测量时采用脉冲宽度为 10ns, 频率为 50Hz 的 940nm LD 作为激发源, 信号经单色仪、光电倍增管传递到示波器上, 通过荧光曲线的衰减确定荧光寿命. 整个测试中抽运源功率大小和位置保持不变, 所有被测样品都紧贴于光谱仪狭缝入口处同一位置.

以上所有测试都在室温下进行.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. $\text{Yb}^{3+}$ 离子光谱参数的计算

$\text{Yb}^{3+}$  离子  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  跃迁的吸收截面  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  定义为<sup>[9]</sup>

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{Nl}, \quad (1)$$

式中  $\log(I_0/I)$  是玻璃吸收光密度,  $N$  是单位体积 (每立方厘米) 中  $\text{Yb}^{3+}$  离子数,  $l$  是样品的厚度. 已有研究表明  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃受激发射截面主要取决于积分吸收截面<sup>[9]</sup>. 玻璃的积分吸收截面越大, 相应的受激发射截面就越大. 积分吸收截面  $\Sigma_{\text{abs}}$  定义为<sup>[9]</sup>

$$\Sigma_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda = \int \frac{2.303 \log(I_0/I)}{Nl} d\lambda. \quad (2)$$

对于具有简单二能级的  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃, Judd-Oflet 理论不能用于计算它的受激发射截面. 这里引用最常见两种计算  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃的受激发射截面的方法. 一种是由根据测定的吸收光谱和荧光光谱计算受激发射截面 Fuchbauer-Ladenburger (F-L) 方法. 另一种是仅由吸收光谱来推算受激发射截面的倒易法 (the method of reciprocity)<sup>[10]</sup>.

$\text{Yb}^{3+}$  离子  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  跃迁的吸收截面  $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$  用 F-L 公式<sup>[10]</sup> 计算可以表示为

$$\sigma_{\text{em}} = \frac{\lambda^4 A_{\text{rad}}}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{\text{eff}}}, \quad (3)$$

式中

$$A_{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{8\pi c n^2}{\lambda_p^4 N} \frac{2J' + 1}{2J + 1} \int k d\lambda, \quad (4)$$

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{\int K(\lambda) d\lambda}{I_p}, \quad (5)$$

其中  $A_{\text{rad}}$  为自发辐射概率,  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  为荧光有效线宽,  $K(\lambda)$ ,  $I_p$  分别为波长  $\lambda$  处荧光强度和峰值荧光强度,  $\lambda_p$  为吸收峰值波长,  $N$ ,  $n$  和  $c$  分别为单位体积内 (每立方厘米) 中  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度, 折射率和光速,  $J$  和  $J'$  分别为上下能级总的角动量子数.

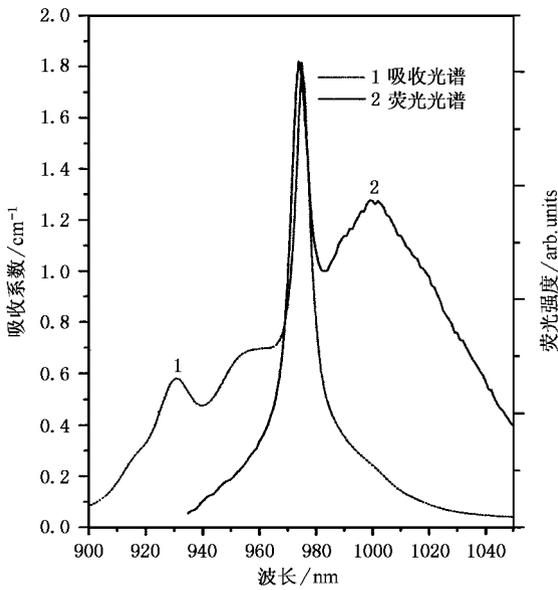
倒易法 (reciprocity method, RM) 是利用玻璃吸收光谱来计算受激发射截面的方法, 它适合于计算能级简单、荧光光谱较弥散的稀土离子, 其计算公式 (RM 公式) 为<sup>[10]</sup>

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (6)$$

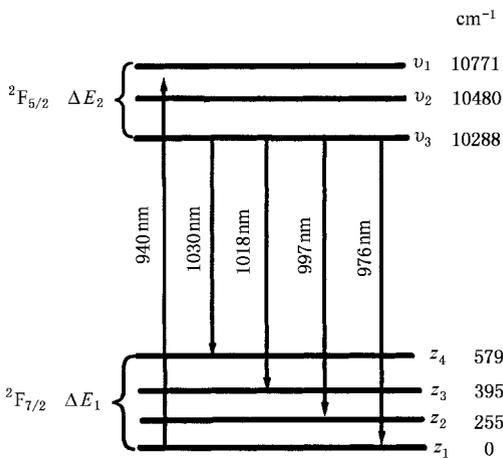
式中  $Z_l/Z_u$  为配分函数, 对玻璃来说可近似取为 1.1.  $E_{zl}$  是零线能量, 对应  $^2\text{F}_{5/2}$  和  $^2\text{F}_{7/2}$  的最低 Stark 能态能量差. 由倒易法确定的受激发射截面仅取决于吸收光谱, 与荧光光谱测试结果无关, 因此与 F-L 公式计算  $\sigma$  方法相比, 这一方法计算的  $\sigma$  值受实验误差的影响较小.

#### 3.2. $\text{Yb}^{3+}$ 离子在磷酸盐玻璃基质中的吸收和荧光特性以及能级结构

图 1 为  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  掺杂浓度 6mol%、厚度 0.5mm 样品的吸收光谱和荧光光谱, 从图中可以看出,  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃的吸收光谱与荧光光谱以 975nm 中心位置相互重叠, 重叠范围覆盖 930—1030nm, 而且两者重叠面积占整个吸收光谱面积 50% 以上, 荧光俘获发生的概率极大.  $\text{Yb}^{3+}$  离子在磷酸盐玻璃中的主吸收峰 ( $\lambda_0$ ) 位于 975nm, 次吸收峰位于 928nm, 在 953nm 处还有一个较为弥散的吸收峰, 荧光主峰位于 975nm, 次荧光峰位于 999nm. 图 2 是  $\text{Yb}^{3+}$  离子在磷酸盐玻璃中的能级结构图<sup>[4, 5]</sup>,  $^2\text{F}_{7/2}$  基态与  $^2\text{F}_{5/2}$  激发态能级之间相隔  $11000\text{cm}^{-1}$  左右, 由于 Stark 分裂, 基态能级  $^2\text{F}_{7/2}$  分裂为  $Z_1(0\text{cm}^{-1})$ ,  $Z_2(255\text{cm}^{-1})$ ,  $Z_3(395\text{cm}^{-1})$ ,  $Z_4(579\text{cm}^{-1})$  四个子能级, 激发态  $^2\text{F}_{5/2}$  能级分裂成  $v_1(10288\text{cm}^{-1})$ ,  $v_2(10480\text{cm}^{-1})$ ,  $v_3(10771\text{cm}^{-1})$  三个子能级. 掺  $\text{Yb}^{3+}$  玻璃的光谱特性由下能级  $^2\text{F}_{7/2}$  的四个子能级和上能级  $^2\text{F}_{5/2}$  的三个状态之间的跃迁所决定.

图1 Yb<sup>3+</sup> 离子在磷酸盐玻璃中的吸收光谱和荧光光谱

验中由于通氧除 OH<sup>-</sup> 基充分,经测定样品在红外 3000cm<sup>-1</sup>处(OH<sup>-</sup> 吸收引起)的吸收系数结果都小于 2cm<sup>-1</sup>,可忽略 OH<sup>-</sup> 基对荧光寿命的影响<sup>[4]</sup>,加上熔制中采用了高纯原料,也排除了杂质离子的影响,在这种情况下,可视  $\tau^{-1} = A_{\text{rad}} = \tau_{\text{rad}}^{-1}$ ,即实测的荧光寿命近似于理论计算的荧光寿命.表 1 列出了 Yb<sup>3+</sup> 磷酸盐玻璃自发辐射概率( $A_{\text{rad}}$ ),计算的荧光寿命( $\tau_{\text{rad}}$ ),测量的荧光寿命  $\tau_f$  以及两种荧光寿命之间偏差  $\Delta$ .从表 1 可以看出,无论是低浓度掺杂,还是高浓度掺杂下,测量的荧光寿命总是大于计算的荧光寿命.说明荧光俘获效应在不同 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的磷酸盐玻璃中都存在,而且其作用大小随掺杂浓度和样品厚度增加而增大.具体表现在:1)浓度越低,样品越薄时计算的荧光寿命与测量的荧光寿命越接近;2)在同一掺杂浓度下,测量的荧光寿命和  $\Delta$  值随厚度增加而增大;3) $\Delta$  值随掺杂浓度的增加而增大;4)在相同样品厚度下, $\Delta$  值随着 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度增加而增大.

图2 Yb<sup>3+</sup> 离子在磷酸盐玻璃中能级结构<sup>[4,5]</sup>表1 Yb<sup>3+</sup> 磷酸盐玻璃的自发辐射概率、计算的荧光寿命和测量的荧光寿命

Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /mol%	厚度/mm	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	$\tau_f/\text{ms}$	$\Delta/\%$
0.2	0.3	1266	0.79	0.85	7.6
	0.5	1257	0.79	0.95	20.0
	1.0	1251	0.80	1.00	25.0
	2.0	1259	0.79	1.05	33.0
	4.0	1236	0.81	1.10	35.8
1	0.3	976	1.02	1.20	17.6
	0.5	986	1.01	1.36	34.6
	1.0	976	1.02	1.40	30.8
	2.0	970	1.03	1.45	40.7
	4.0	939	1.07	1.53	50.0
6	0.3	782	1.28	1.60	25.0
	0.5	767	1.30	1.85	42.3
	1.0	776	1.29	1.90	47.3
	2.0	763	1.31	2.10	60.3
	4.0	761	1.31	2.30	75.6

### 3.3. 荧光俘获对 Yb<sup>3+</sup> 荧光寿命的影响

一般而言,稀土在激发态能级的跃迁寿命可定义为

$$\tau^{-1} = A_{\text{rad}} + W_{\text{mp}} + W_{\text{et}}, \quad (7)$$

其中  $A_{\text{rad}}$ ,  $W_{\text{mp}}$ ,  $W_{\text{et}}$  分别为自发辐射概率、多声子跃迁概率,离子之间的能量转移速率;从(7)式中可以看出,由于  $W_{\text{mp}}$ ,  $W_{\text{et}}$  存在,测量的荧光寿命  $\tau$  一般低于计算的荧光寿命  $\tau_{\text{rad}}$  (等于  $A_{\text{rad}}^{-1}$ ).对 Yb<sup>3+</sup> 简单的两能级结构的离子而言,由于 Yb<sup>3+</sup> 离子激发态和基态能级间隔较大(大于 10000cm<sup>-1</sup>),因此掺杂离子间、掺杂离子和基质之间的相互作用较弱,另外在实

综上所述,荧光俘获效应导致 Yb<sup>3+</sup> 磷酸盐玻璃测量的荧光寿命明显长于理论计算的荧光寿命,即使在低掺杂浓度下采用不同厚度( $< 4\text{mm}$ )的样品测量的荧光寿命偏差也在 30% 左右,高浓度下偏差可达 43%.所以衡量 Yb<sup>3+</sup> 磷酸盐玻璃的荧光寿命的真实大小应以计算的荧光寿命作为参考,为减少荧光

俘获效应在测量时影响,采用尽量薄( $< 0.3\text{mm}$ )的样品为宜.

### 3.4. 荧光俘获对荧光谱线形状和截面大小的影响

$\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃的荧光是多重态 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级向基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁产生的.由于抽运光将 $\text{Yb}^{3+}$ 离子激发到 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的 $v_1$ 和 $v_2$ 子能级之间,荧光主要是通过 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的最低子能级 $v_3$ 向基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 各个子能级跃迁产生的,较强的发射峰的终态能级分别位于 $Z_1(0\text{cm}^{-1})$  $Z_2(255\text{cm}^{-1})$ 子能级上,跃迁对应波长分别为 $976\text{nm}$ 和 $997\text{nm}$ .图3为 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 掺杂浓度分别为 $0.2, 1, 6\text{mol}\%$ 下不同厚度 $\text{Yb}^{3+}$ 磷酸盐玻璃荧光光谱,从图中看出同一掺杂浓度下,样品越厚其荧光谱线强度越大,这主要是因为样品越厚,受抽运光作用的 $\text{Yb}^{3+}$ 离子越多,从基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级激发跃迁至激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的离子数增多,从而产生的荧光越强.另外,同一掺杂浓度下,荧光谱线形状随厚度的增加其变化也有不同,主要表现在两点:一是荧光主峰和荧光次峰随着 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度和样品厚度增加向长波方向移动.在高浓度下,向长波方向移动幅度加大;二是荧光次峰荧光强度与荧光主峰荧光强度比值( $I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$ )大小随着厚度增加而增大,在 $0.2\text{mol}\%$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $0.49 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ )低掺杂浓度下, $I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$ 比值随厚度增加由 $0.47$ 增大到 $0.58$ ,在 $2.41 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 掺杂浓度时, $I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$ 比值由 $0.54$ 增加到 $1.10$ ,在 $6\text{mol}\%$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $14.41 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ )高掺杂浓度下,位于 $977\text{nm}$ 附近的荧光主峰随厚度增加逐渐消失.这种现象是由于 $\text{Yb}^{3+}$ 离子在主吸收峰位置的吸收截面最大,所以当 $977\text{nm}$ 荧光产生时,处于基态的 $\text{Yb}^{3+}$ 离子就对它产生较强的吸收,导致 $977\text{nm}$ 荧光主峰被“滤掉”,这种作用随浓度和厚度的增加越加明显.

表2列出了 $\text{Yb}^{3+}$ 离子掺杂浓度,样品厚度,荧光主峰 $\lambda_p$ ,荧光次峰 $\lambda_s$ ,荧光主峰与荧光次峰荧光强度比( $I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$ ),吸收主峰对应的吸收截面( $\sigma_{ab}(\lambda_0)$ ),以及根据F-L公式和RM公式计算的主荧光峰处的受激发射截面 $\sigma_{\text{FL}}(\lambda_p)$ 和 $\sigma_{\text{RM}}(\lambda_p)$ .从表2中可以看出随着 $\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度增加,吸收截面( $\Sigma_{\text{abs}}$ ),荧光有效线宽( $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ),主吸收峰吸收截面 $\sigma_{\text{ab}}(\lambda_0)$ ,主荧光峰发射截面 $\sigma_{\text{FL}}(\lambda_p)$ 都下降,这一规律与张龙报道的相同<sup>[4]</sup>.荧光有效线宽在不同浓度和不同厚度下有很大不同,具体表现在:1)在同种掺杂浓度下,荧光有效线宽随样品厚度增加而增大. $\text{Yb}^{3+}$ 离

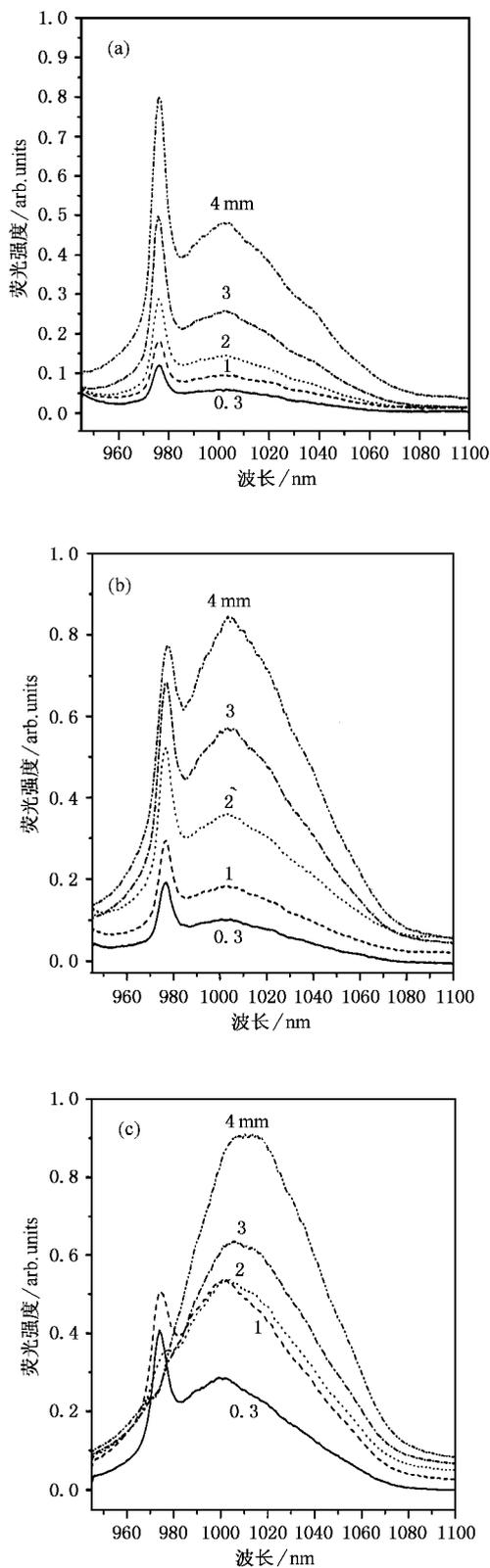


图3 不同 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 掺杂浓度下的不同厚度 $\text{Yb}^{3+}$ 磷酸盐玻璃样品的荧光光谱 (a)  $0.2\text{mol}\%$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (b)  $1\text{mol}\%$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (c)  $6\text{mol}\%$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$

子掺杂浓度为  $0.49 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  时,厚度为 0.3mm 的样品荧光有效线宽为 38.8nm,厚度增加到 4mm 时变为 43.3nm,两者相差 5.2nm,偏差为 13.4%;  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度为  $2.41 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  时,厚度为 0.3mm 和 4mm 的样品荧光有效线宽相差 15nm,相对偏差为 35.2%;  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度为  $14.41 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  时,厚度为 0.3mm 和 4mm 的样品荧光有效线宽相差 17nm,相对偏差为 30%。2)在同样厚度下,荧光有效线宽随浓度增加而增大,例如,厚度同为 0.3mm,在  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度分别为  $0.49 \times 10^{20}$ ,  $2.41 \times 10^{20}$ ,  $14.41 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  时,荧光有效线宽分别为 38.8, 42.5, 53.2nm。荧光有效线宽的增加主要是由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子在磷酸盐

玻璃中的吸收光谱和荧光光谱有很大重叠,导致严重的荧光俘获效应,当有荧光产生时,  $\text{Yb}^{3+}$  对短波长区域 ( $< 974\text{nm}$ ) 的荧光产生较强的吸收,而对长波长的荧光吸收较小(参见图 1),于是长波长区域 ( $> 974\text{nm}$ ) 荧光强度明显增强,与此同时,从激发态释放的光子由于荧光俘获效应在反复的吸收和释放过程中总会造成一定能量的损耗,导致最终被吸收光子能量降低(即频率降低),随之产生荧光对应的频率变小,即波长变长,在这种情况下荧光谱线总体变宽。表 2 中还可以看出在同种掺杂浓度下,积分吸收截面和主吸收峰的吸收截面随厚度增加而减小,原因还有待于进一步深入研究。

表 2  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃的光谱参数

$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 浓度/mol%	$N/\text{cm}^{-3}$	厚度/mm	$\Sigma_{\text{abs}}/10^4 \text{ pm}^3$	$\lambda_p/\text{nm}$	$\lambda_s/\text{nm}$	$I_{\lambda_s}/I_{\lambda_p}$	$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{ab}}(\lambda_0)/\text{pm}^2$	$\sigma_{\text{FL}}(\lambda_p)/\text{pm}^2$	$\sigma_{\text{RM}}(\lambda_p)/\text{pm}^2$
0.2	$0.49 \times 10^{20}$	0.3	4.89	975.5	1001.3	0.47	38.0	3.45	1.73	3.81
		0.5	4.84	975.5	1002.3	0.48	38.3	3.43	1.70	3.80
		1.0	4.81	975.8	1002.4	0.49	38.6	3.37	1.68	3.71
		2.0	4.86	975.8	1002.4	0.51	39.0	3.16	1.66	3.60
		4.0	4.77	975.9	1002.5	0.58	43.3	3.01	1.48	3.31
1	$2.41 \times 10^{20}$	0.3	3.74	976.9	1001.5	0.54	42.5	2.47	1.17	2.43
		0.5	3.78	977.0	1003.1	0.59	44.6	2.38	1.14	2.34
		1.0	3.74	977.1	1003.1	0.65	49.1	2.02	1.03	2.20
		2.0	3.72	977.1	1003.1	0.83	54.6	1.91	0.92	2.11
		4.0	3.60	977.3	1003.3	1.10	57.7	1.90	0.87	2.10
6	$14.47 \times 10^{20}$	0.3	3.03	977.3	1003.1	0.70	53.2	1.28	0.76	1.23
		0.5	2.97	977.5	1003.6	1.07	65.0	1.27	0.62	1.20
		1.0	3.00	977.5	1004.2	1.53	66.4	1.08	0.61	1.16
		2.0	2.95	-	1005.4	$\infty$	70.1	1.01	0.57	1.14
		4.0	2.94	-	1012.7	$\infty$	70.2	0.94	0.55	1.11

表 2 中还可以看出用两种方法计算的峰值受激发射截面有很大差别,用倒易法计算的受激发射截面要比 F-L 公式计算的数值大,其中重要原因是因为 F-L 公式计算受激发射截面  $\sigma_{\text{FL}}(\lambda_p)$  时采用荧光有效线宽 ( $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ) 比真实值大,导致计算的  $\sigma_{\text{FL}}(\lambda_p)$  结果误差较大,而且这种误差随浓度和厚度增加而加大,在低浓度下误差值为 15%,在高浓度下误差值为 28%。而比较而言,倒易法计算受激发射截面误差一般低于 15%,可见其受实验误差影响较小,更适合于用来计算受激发射截面。

以上分析表明荧光俘获效应明显加宽发射光谱形状,对发射截面、荧光有效线宽参数的计算会产生较大的误差。在同种掺杂浓度下,不同厚度的荧光有

效线宽在低浓度 ( $< 0.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) 时误差值为 13% 左右,在中等或高掺杂浓度下,荧光有效线宽其误差值高达 30% 以上。另外,受激发射截面计算采用倒易法相对 F-L 公式更为适合。

## 4. 结 论

无论是低掺杂浓度还是高掺杂浓度下,  $\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃中由于荧光俘获效应的存在使得测量的荧光寿命明显长于计算的荧光寿命,在低掺杂浓度下采用不同厚度 ( $< 4\text{mm}$ ) 的样品测量的荧光寿命之间误差为 30% 左右,高浓度下误差可达 43%。衡量

$\text{Yb}^{3+}$  磷酸盐玻璃的荧光寿命的真实大小应以计算的荧光寿命参考. 另外, 荧光俘获会造成荧光谱线加宽, 导致荧光有效线宽增大, 在低浓度( $< 0.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )时荧光有效线宽增加 14% 左右, 在中等或高

掺杂浓度下, 增加 30% 以上. 为减少荧光俘获效应影响, 测试中应采用尽量薄( $< 0.3 \text{ mm}$ )的样品为宜. 受激发射截面计算采用倒易法相对 F-L 公式更为适合.

- 
- [ 1 ] Sumida D S and Fan T Y 1994 *Opti. Lett.* **19** 1343
- [ 2 ] Zhang L and Hu H F 2001 *J. Non-Crystalline Solids* **292** 108
- [ 3 ] Sousa D F De , Batalioto F , Bell M J *et al* 2001 *J. Applied Phys.* **90** 3308
- [ 4 ] Zhang L , Lin F Y and Hu H F 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1378 ( in Chinese ] 张 龙、林凤英、胡和方 2001 *物理学报* **50** 1378 ]
- [ 5 ] Dai S X , A Sugiyama , Hu L L *et al* 2002 *J. Non-Crystalline Solids.* **311** 138
- [ 6 ] Dai S X , Hu L L , Sugiyama A *et al* 2002 *Chinese Science Bulletin* **47** 255
- [ 7 ] Dai S X , Hu L L , Lin Z P *et al* 2002 *Chinese Journal of Lasers* **B 11** 84
- [ 8 ] Dai S X , Hu L L , Liu Z P *et al* 2002 *Acta Optica Sinic* **22** 627 ( in Chinese ] 戴世勋、胡丽丽、柳祝平等 2002 *光学学报* **22** 627 ]
- [ 9 ] Takebe H , Murata T and Morinaga K 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **9** 681
- [ 10 ] Deloach L D , Payne S A , Chase L L *et al* 1993 *IEE J. Quantum Electr.* **9** 1179

# Effect of radiation trapping on spectroscopic properties of $\text{Yb}^{3+}$ -doped phosphate glasses<sup>\*</sup>

Dai Shi-Xun<sup>1,2)</sup> Yang Jian-Hu<sup>1)</sup> Dai Neng-Li<sup>1)</sup> Xu Shi-Qing<sup>1)</sup>  
Wen Lei<sup>1)</sup> Hu Li-Li<sup>1)</sup> Jiang Zhong-Hong<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2)</sup> Material Research Laboratory for Optics and Communication, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(Received 16 July 2002; revised manuscript received 28 September 2002)

## Abstract

The absorption and emission properties of the concentrations and thickness of  $\text{Yb}^{3+}$  -doped phosphate glasses have been investigated. The integrated cross section, absorption cross section, emission cross section, the spontaneous emission probability, and the effective line width of fluorescence of  $\text{Yb}^{3+}$  -doped phosphate glasses were determined. The effect of the radiation trapping on spectroscopic properties was discussed. It was found that the effect of radiation trapping increases remarkably with the concentration and thickness of  $\text{Yb}^{3+}$  -doped phosphate glasses. Radiation trapping causes significant lengthening of the measured fluorescence lifetime  $\tau_f$  which is longer than the radiative lifetime  $\tau_{\text{rad}}$ . The error in measuring the fluorescence lifetime under low  $\text{Yb}^{3+}$  ion concentration (0.2mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) is 30% and the error is 43% under high  $\text{Yb}^{3+}$  ion concentration (6mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) 6mol%. Radiation trapping also significantly increases the effective line width  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ . It will be increased by 14% and 30% larger under low and high  $\text{Yb}^{3+}$  ion concentration respectively.

**Keywords** : radiation trapping, ytterbium doped phosphate glasses, fluorescence spectroscopy

**PACC** : 7855, 4255R, 7840

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60207006) and by the Light Technology Program from the Shanghai Science and Technology Commission, China (Grant No. 012261002).