

Er/Yb 共掺体系的光致荧光行为及 相关物理过程研究*

彭 扬¹⁾ 李善锋¹⁾ 张庆瑜^{1)†} 李毅刚²⁾ 徐 雷²⁾

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

2) 复旦大学光科学与工程系, 先进光子学材料与器件国家重点实验室, 上海 200433)

(2007 年 3 月 19 日收到, 2007 年 5 月 30 日收到修改稿)

采用固相反应方法, 制备了 Er_2O_3 浓度固定为 0.5mol%, Yb_2O_3 浓度范围为 0.0mol%—5.5mol% 的 Er/Yb 共掺激光玻璃. 通过吸收光谱、光致荧光光谱和上转换荧光光谱, 研究了 Yb_2O_3 浓度对 Er^{3+} 荧光特性的影响, 并探讨了相关的物理机制. 研究结果表明: Yb^{3+} 共掺对 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 吸收截面的影响存在一个临界浓度. 当 Yb^{3+} 浓度超过此临界浓度时, 吸收截面面积随 Yb_2O_3 浓度的增加而线性增加, 从而导致 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 辐射跃迁过程的增强. Yb^{3+} 掺杂显著提高了 Er^{3+} 的荧光强度, 并导致荧光光谱的明显宽化. 定量分析表明, 受主到施主的反向能量传递随 Yb_2O_3 浓度的增加而逐渐增加, 但不是导致 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁过程中荧光强度饱和的主要原因. 而 Yb^{3+} 掺杂所引起的荧光量子效率降低和抽运过程中存在的激发态粒子数本征饱和才是荧光强度饱和甚至降低的根本原因. Yb^{3+} 共掺引起的敏化作用而导致的 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级和 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能级粒子数密度增加, 促进了 Yb^{3+} , Er^{3+} 之间合作上转换的增强. 这是上转换荧光增强的主要贡献.

关键词: Er/Yb 共掺, 光致荧光, 能量传递, 合作上转换

PACC: 7855, 4270C, 7830

1. 引 言

Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 辐射跃迁可以产生 1530 nm 的红外发光, 在激光器和光信号放大器等众多领域有着广泛应用^[1,2]. 自从 1986 年掺 Er 光纤放大器研制成功以来, 光通信技术已经发生了革命性变化. 光通信器件的集成化要求光放大器具有更高的掺 Er 浓度, 以保证在有限的波导长度内达到所需要的光学增益^[3-5]. 为了解决高掺 Er 浓度的材料中因 Er^{3+} 的离子团聚所导致的浓度猝灭效应, 人们研究了 Er/Y, Er/Ce, Er/Yb 等多种稀土共掺方法以改善掺 Er 材料的光致荧光特性^[6-8].

Er/Yb 共掺被认为是改善掺 Er 材料的光致荧光特性的最佳解决方案. 比较流行的观点是, Yb^{3+} 在 980 nm 处的吸收截面比 Er^{3+} 的吸收截面高一个数量级, 因此 Yb^{3+} 可以对 Er^{3+} 起到敏化作用^[9,10]. 而

且 Er/Yb 共掺可以有效地抑制 Er^{3+} 的浓度猝灭效应, 从而显著地提高荧光量子效率^[11]. 但是, 很少有明确的实验结果证明 Yb^{3+} 共掺可以使 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 非辐射跃迁弛豫率减小. 另一方面, 人们从荧光强度的实验测量结果发现, 对于一定的 Er^{3+} 掺杂浓度, 存在一个最佳的 Yb^{3+} 共掺杂浓度, 而把此后的荧光强度下降归因为能量施主 Yb^{3+} 和能量受主 Er^{3+} 之间的能量反向转移的增加或 Er^{3+} 与 Er^{3+} 和 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 之间能量合作上转换的增强, 但很少有关于 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 之间能量转移和能量合作上转换过程与 Yb^{3+} 浓度之间的定量分析^[12-14]. 此外, 我们在 Er/Yb 稀土离子共掺杂体系的研究中发现, Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级的总吸收截面面积随着共掺杂稀土离子浓度的增加而增加, 从而导致发射光谱的展宽, 而有关发射光谱展宽与共掺杂稀土离子浓度之间的定量关系及其微观物理机制尚不十分清楚.

本文以具有良好的热稳定性和化学稳定性的硼

* 国家自然科学基金(批准号 50240420656)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

硅酸盐玻璃为基体,采用固相反应方法,制备了 Er_2O_3 浓度固定为 0.5mol%, Yb_2O_3 浓度范围为 0.0mol%—5.5mol% 的 Er/Yb 共掺激光玻璃.通过 X 射线荧光分析和吸收光谱,计算了 Er/Yb 共掺激光玻璃体系中 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级的吸收截面随 Yb^{3+} 浓度的变化,并结合 Judd-Ofelt (J-O)理论分析探讨了导致 Er^{3+} 吸收截面增加的物理机制.通过 980 nm 激光抽运下的光致荧光光谱,研究了光致荧光强度和频带宽度随 Yb^{3+} 浓度的变化,并结合 Inokuti-Hirayama 交换机制^[15],定量分析了 Er/Yb 共掺体系中施主-受主之间的能量传递过程.通过测量上转换荧光随 Yb_2O_3 掺杂浓度的变化,探讨了能量合作上转换过程对 Er^{3+} 荧光量子效率的影响.

2. Er/Yb 共掺硼硅酸盐玻璃的制备及测量

玻璃基质成分的摩尔浓度比被设计为

$0.60\text{SiO}_2 \cdot 0.22\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.17\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.01\text{BaO}, \text{Er}_2\text{O}_3$ 和 Yb_2O_3 的设计浓度 $C_{\text{Er}_2\text{O}_3}$ 和 $C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ 、玻璃样品的密度 d 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的离子数密度 $N_{\text{Er}^{3+}}$ 和 $N_{\text{Yb}^{3+}}$ 及折射率 n 由表 1 给出. Er/Yb 共掺激光玻璃的具体制备过程如下:按配比称取分析纯氧化物原料混合并细致研磨,将研磨好的玻璃配料粉末装入容量为 50 mL 的刚玉坩埚,放入采用硅钼棒加热的高温电炉中,在 1450 °C 熔融并恒温 30 min.然后将熔化态的玻璃倒入 300 °C 预热的石墨模子中,待玻璃成形后将其放入 650 °C 的马弗炉中,退火 3 h 以消除玻璃内部应力并随炉冷却到室温.将所得到的玻璃切割成 20 mm × 20 mm × 3 mm 的长方体,两面打磨抛光后用于光谱和 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命的测量.

用电子天平称量样品的质量,进而得到玻璃密度,并由 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 的摩尔浓度计算 Er^{3+} 和

表 1 Er/Yb 共掺玻璃的基本参数

$C_{\text{Er}_2\text{O}_3}$ /mol%	$C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ /mol%	$d/10^{20} \text{cm}^{-3}$	$N_{\text{Er}^{3+}} / 10^{20} \text{cm}^{-3}$	$N_{\text{Yb}^{3+}} / 10^{20} \text{cm}^{-3}$	n
0.5	0.0	2.655	2.473	0	1.501
0.5	0.5	2.670	2.424	2.424	1.522
0.5	1.0	2.815	2.494	4.989	1.532
0.5	1.5	2.831	2.449	7.346	1.536
0.5	2.0	2.855	2.412	9.649	1.523
0.5	2.5	2.835	2.341	11.70	1.511
0.5	3.0	2.865	2.312	13.87	1.530
0.5	3.5	2.998	2.368	16.58	1.535
0.5	4.0	2.991	2.312	18.50	1.535
0.5	4.5	3.090	2.338	21.04	1.550
0.5	5.0	3.086	2.288	22.88	1.535
0.5	5.5	3.107	2.258	24.83	1.564

Yb^{3+} 的离子数密度.利用德国布鲁克公司生产的 SRS-3400 型 X 射线荧光光谱仪对样品进行成分标定.通过测量样品的 Brewster 角得到玻璃的折射率.光致荧光光谱是在 980 nm 半导体激光器抽运下,采用卓立汉光 SBP500 型光谱仪测量.吸收光谱测量是在复旦大学光科学与工程系完成的.能级寿命的测量是采用 EKSPLA 公司生产的 OPG 型飞秒可调激光系统作为抽运光源,抽运波长为 520 nm,重复频率为 10 Hz,脉冲能量为 7 mJ,脉冲宽度为 25 ps.

3. 结果及讨论

3.1. Yb_2O_3 浓度对 Er^{3+} 吸收光谱的影响

图 1 是单掺 Er 激光玻璃和 Yb_2O_3 浓度为 1.0mol% 的 Er/Yb 共掺玻璃的吸收光谱.从图 1 可以看到, Yb^{3+} 的掺入使 Er/Yb 共掺玻璃在 980 nm 附近吸收峰的宽度和强度 I_{abs} 都有很大的提高.图 2 是

Yb^{3+} 的 ${}^2F_{5/2}$ 吸收峰积分强度 I_{int} 随 Yb_2O_3 设计浓度 $C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ 的变化. 我们将 I_{int} 与 X 射线荧光所测量的 Yb_2O_3 浓度 $C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^M$ 进行了比较. 从图 2 可以看到, I_{int} 和实测 Yb_2O_3 浓度随设计浓度的变化有很好的—致性, 说明 Yb^{3+} 在硼硅酸盐中具有良好的溶解性和光学活性. 同时, 我们注意到, 尽管实测的 Yb_2O_3 浓度的变化呈良好的线性, 但其斜率约为 0.9, 这可能与 X 射线荧光定量分析中的系统误差有关.

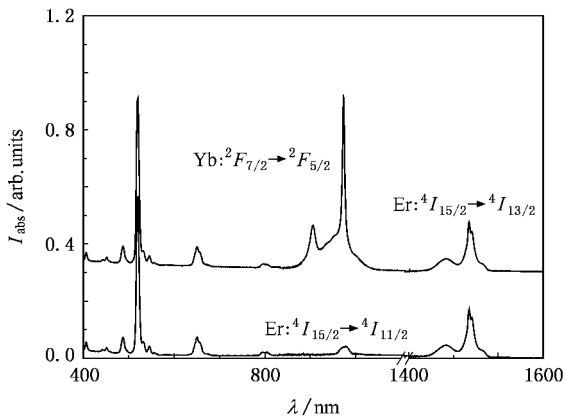


图 1 单掺 Er 激光玻璃和 Yb_2O_3 浓度为 1.0mol% 的 Er/Yb 共掺玻璃吸收光谱

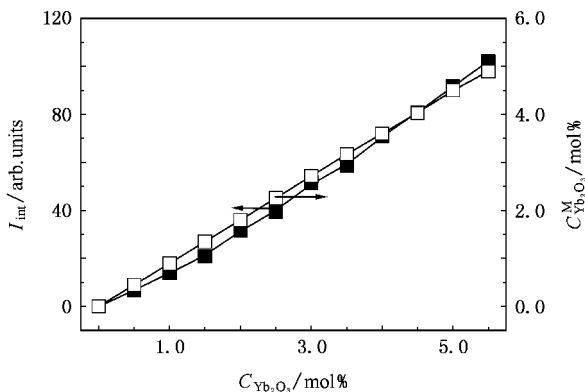


图 2 Yb^{3+} 的吸收峰积分强度 I_{int} 和 Yb_2O_3 实测浓度 $C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^M$ 随 Yb_2O_3 设计浓度 $C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ 的变化

为了了解 Yb_2O_3 浓度对 Er^{3+} 吸收光谱的影响, 我们计算了不同 Yb_2O_3 掺杂浓度的 Er/Yb 共掺玻璃中 Er^{3+} 在 1400—1600 nm 波长范围内的吸收截面 σ_{abs} , 结果如图 3 所示. 从图 3 可以看到, 在所分析的波长范围内, Er^{3+} 存在一个中心波长为 1535 nm 的主峰和一个中心波长为 1490 nm 的次峰. 尽管 Yb^{3+} 的引入对 Er^{3+} 在 1535 nm 处的吸收截面影响不大,

其峰值 σ_{1535} 都在 $5.3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 左右, 但是在 1490 nm 处的次峰吸收截面 σ_{1490} 随着 Yb_2O_3 浓度的增加而显著增加, 使得 1400—1600 nm 范围内吸收截面面积增大. 图 4 是 $\sigma_{1490}/\sigma_{1535}$ 比值和总吸收截面面积 S_a 随 Yb_2O_3 浓度的变化. 从图 4 可以看到, 两者随 Yb_2O_3 浓度的变化趋势基本一致, 说明 S_a 增加的主要贡献来自 1490 nm 处次峰吸收截面的增加.

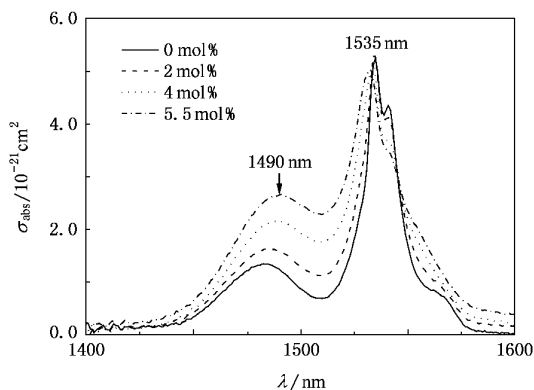


图 3 不同 Yb_2O_3 浓度样品中 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2}$ 能级吸收截面

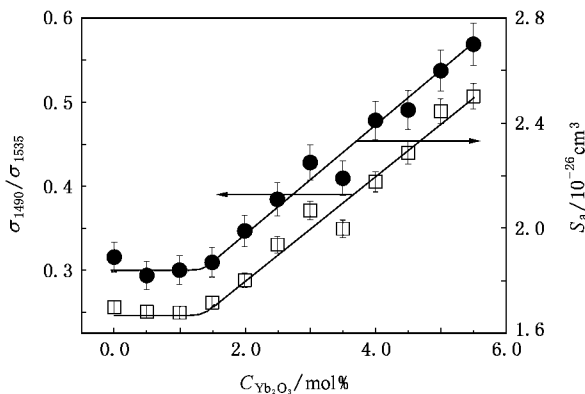


图 4 $\sigma_{1490}/\sigma_{1535}$ 比值和总吸收截面面积随 Yb_2O_3 浓度的变化

我们还注意到, Er^{3+} 的 S_a 随 Yb_2O_3 浓度的变化存在两个不同的阶段. 当 Yb_2O_3 浓度小于 1.5mol% 时, S_a 的变化并不显著. 而当 Yb_2O_3 浓度大于 1.5mol% 时, S_a 随 Yb_2O_3 浓度的增加近似呈线性增长; 当 Yb_2O_3 浓度为 5.5mol% 时, S_a 增加了约 50%, 这意味着高浓度的 Yb 共掺杂具有增强 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁的作用. 同时, 临界 Yb_2O_3 浓度的存在说明 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的辐射跃迁的影响可能存在一个临界距离 d_c . 当 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 之间的距离小于 d_c 时, Yb^{3+} 对 Er^{3+} 跃迁过程的影响才开始变得逐渐

显著. 根据 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的离子数密度, 可以估计 $d_c \approx 1 \text{ nm}$.

从晶体的配位场角度看, 辐射跃迁过程主要取决于 Er^{3+} 周围的局域环境. 文献中有关基质材料对 Er^{3+} 配位场的分析很多, 但鲜有共掺杂稀土离子影响 Er^{3+} 配位场方面的报道. 为此, 我们根据吸收光谱, 对不同 Yb_2O_3 浓度的玻璃样品中 Er^{3+} 的 J-O 强度参数 Ω_2, Ω_4 和 Ω_6 ^[16,17] 进行了计算, 结果如表 2

所列. 表 2 同时还列出了玻璃的光谱质量因子. 从表 2 可以看到, 随着 Yb_2O_3 浓度的增加, Ω_2, Ω_4 和 Ω_6 均呈逐渐增加的趋势, 光谱质量因子在 2.0—3.0 之间. 为了更直观地了解 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 的配位场影响, 图 5 给出了 Ω_2 和 Ω_6 随 Yb_2O_3 浓度的变化, 其中的误差是根据折射率测量精度进行估计得到. 从图 5 可以清楚地看出, Er^{3+} 的 J-O 强度参数随 Yb_2O_3 浓度的变化也存在一个明显的临界 Yb_2O_3 浓度.

表 2 Er/Yb 共掺硼硅酸盐玻璃的 J-O 强度参数

$C_{Yb_2O_3} / \text{mol}\%$	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	光谱质量因子 Ω_4 / Ω_6
0.0	3.380	0.573	0.189	3.03175
0.5	3.446	0.480	0.219	2.19178
1.0	3.396	0.538	0.210	2.56190
1.5	3.394	0.631	0.204	3.09314
2.0	3.870	0.666	0.247	2.69636
2.5	3.874	0.765	0.251	3.04781
3.0	4.037	0.918	0.283	3.24382
3.5	3.973	0.775	0.281	2.75801
4.0	4.201	0.814	0.323	2.52012
4.5	4.016	0.972	0.315	3.08571
5.0	4.220	0.912	0.356	2.56180
5.5	4.133	0.976	0.365	2.67397

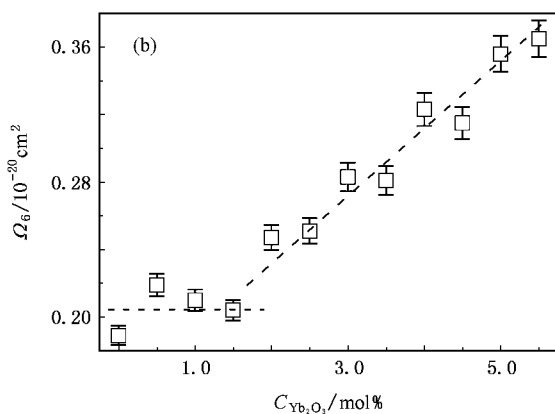
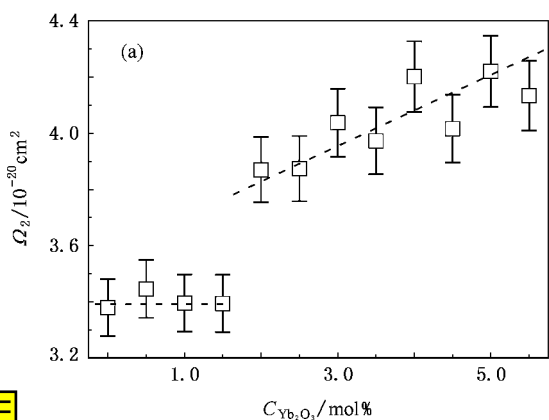


图 5 J-O 强度系数随 Yb_2O_3 浓度的变化 (a) Ω_2 随 Yb_2O_3 浓度的变化 (b) Ω_6 随 Yb_2O_3 浓度的变化

根据 J-O 理论, 强度参数 Ω_t 由下式决定:

$$\Omega_t = (2t + 1) \sum_{s, sp} |A_{sp}|^2 \mathcal{E}^2(s, t) (2s + 1)^{-1} \quad (1)$$

$(s = 1, 3, 5, \dots; ip = s, s - 1, \dots, -t)$

式中 A_{sp} 为配位场位能的奇宇称部分, 反映了配位场的非对称性. $\mathcal{E}(s, t)$ 是与 $4f$ 电子组态的能量差和杂化轨道电子密度有关的参数. 以往的研究表明,

Ω_2 受 A_{sp} 的影响较大, 配位场的非对称性越强, Ω_2 越大^[18]. Ω_6 受 A_{sp} 的影响较小, 受 $\mathcal{E}(s, t)$ 的影响较大. Tanabe 等^[19]认为, Ω_6 主要受玻璃基体的酸碱性影响, 玻璃基体碱性越弱, Ω_6 就越大. 因此, Yb_2O_3 临界浓度的存在意味着 Yb^{3+} 对 Er^{3+} 配位场的影响是一种短程相互作用. 我们认为, 这种短程相互作用

可能与稀土离子的团聚特性有关. 在稀土掺杂玻璃中存在一些稀土-氧原子多面体团簇, 如 ErO_6 , YbO_6 等八面体团簇. 当稀土离子浓度较低时, 这些多面体团簇之间的平均距离较大, 稀土离子的团聚倾向很小, 对 Er^{3+} 的配位场对称性和酸碱性几乎没有影响; 当稀土离子浓度超过临界浓度以后, 由于稀土离子具有团聚特性, 使得这些多面体团簇可能以共棱或共面形式直接接触的概率随稀土离子浓度的增加而迅速增加, 从而引起 Er^{3+} 周围氧环境的明显变化, 进而导致配位场的非对称性增加和周围碱性环境减弱. 实际上, 我们在单掺 Er 的玻璃材料中也发现随着 Er^{3+} 浓度的增加, Er^{3+} 的总吸收截面面积也存在着增加的现象^[20].

3.2. Yb^{3+} 掺杂对 Er^{3+} 光致荧光特性的影响

图 6 是不同 Yb_2O_3 浓度的 Er/Yb 共掺玻璃在 725 mW 的 980 nm 激光抽运下的光致荧光光谱. 从图 6 可以看出, Yb^{3+} 掺杂显著地提高了 Er^{3+} 的荧光强度 I_{pl} , 并导致荧光光谱的明显宽化. 图 7 是荧光的积分强度 I_{I} 和半峰宽 (FWHM) 随 Yb_2O_3 浓度的变化. 从图 7 可以看出, 当 Yb_2O_3 浓度小于 1.5 mol% 时, 荧光强度增加迅速; 而当 Yb_2O_3 浓度达到 2.0 mol% 时, 荧光强度趋于饱和. 光致荧光光谱的展宽过程大致可分为三个阶段. 当 Yb_2O_3 浓度小于 1.5 mol% 时, FWHM 变化不明显. 此后, FWHM 随 Yb_2O_3 浓度的增加而呈线性增长, 与 Er^{3+} 吸收截面的变化有着较好的对应关系, 基本满足 McCumber 理论. 当 Yb_2O_3 浓度大于 4.5 mol% 以后, 荧光光谱不再展宽. 与单掺 Er 相比, Er/Yb 共掺可以导致 FWHM 的增加高达 100%.

为了进一步了解导致荧光强度饱和的原因, 我们根据 Inokuti-Hirayama 交换机制^[15], 定量分析了 Er^{3+} - Yb^{3+} 之间的能量传递. 根据电子激发态能量共振转移的施主-受主模型^[21], 施主到受主的能量转移率 W_{DA} 和受主到施主的能量转移率 W_{AD} 分别为

$$W_{\text{DA}} \approx \frac{17.6 C_{\text{A}} R_{\text{CDA}}^6 (C_{\text{A}} + C_{\text{D}})}{\tau_{\text{D}}}, \quad (2)$$

$$W_{\text{AD}} \approx \frac{17.6 C_{\text{D}} R_{\text{CAD}}^6 (C_{\text{A}} + C_{\text{D}})}{\tau_{\text{A}}}, \quad (3)$$

式中 C_{D} 和 C_{A} 分别是共掺体系中能量施主和受主的浓度, R_{CDA} 和 R_{CAD} 分别是施主到受主和受主到施

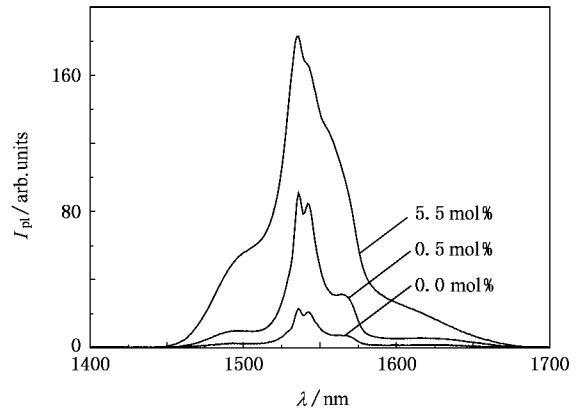


图 6 不同 Yb_2O_3 浓度样品的光致荧光光谱

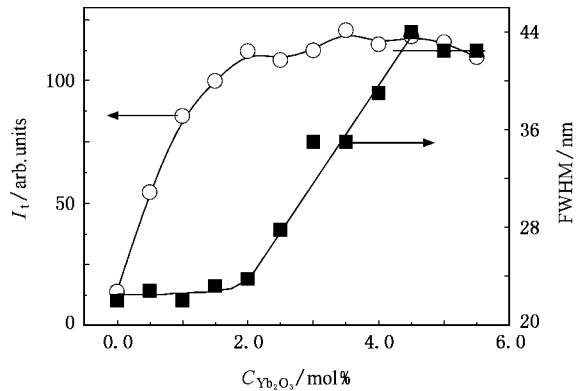


图 7 荧光积分强度和光谱 FWHM 随 Yb_2O_3 浓度的变化

主之间发生能量传递的临界半径, τ_{D} 和 τ_{A} 分别是参与能量传递的施主和受主能级的辐射跃迁寿命. 对于 Er/Yb 共掺体系, 根据 Dexter 公式可以确定 R_{CDA} 和 R_{CAD} 分别为 1.12 和 1.49 nm^[22]. 在该体系中, τ_{D} 为 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级的辐射跃迁寿命, 可以根据 Yb^{3+} 的吸收截面计算得到; τ_{A} 为 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能级的辐射跃迁寿命, 可以根据 J-O 理论计算获得. 表 3 给出了计算得到的 Er^{3+} - Yb^{3+} 之间的能量转移率随 Yb_2O_3 浓度的变化. 从表 3 可以看到, 受主到施主的反向能量传递确实是随 Yb_2O_3 浓度的增加而逐渐增加的. 但是, Er^{3+} 的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 辐射跃迁弛豫率一般约为 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 总弛豫率的 1/500^[23], 即 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁的能量传递占绝对主导地位, 而 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级的自发辐射跃迁弛豫率约为其非辐射跃迁弛豫率的 1/2^[23]. 因此, Er^{3+} 到 Yb^{3+} 的反向能量转移不应该是导致 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁过程中荧光强度饱和甚至降低的主要原因.

表 3 Er^{3+} - Yb^{3+} 之间能量转移率随 Yb_2O_3 浓度的变化

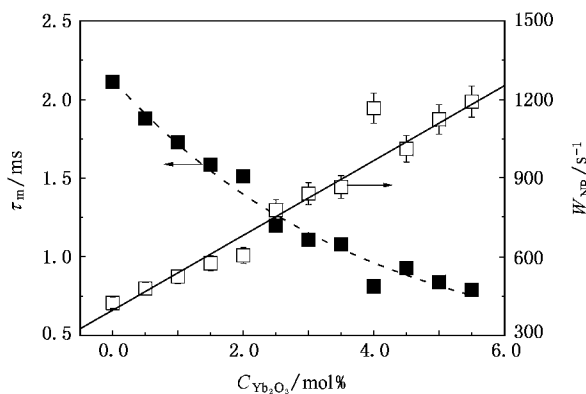
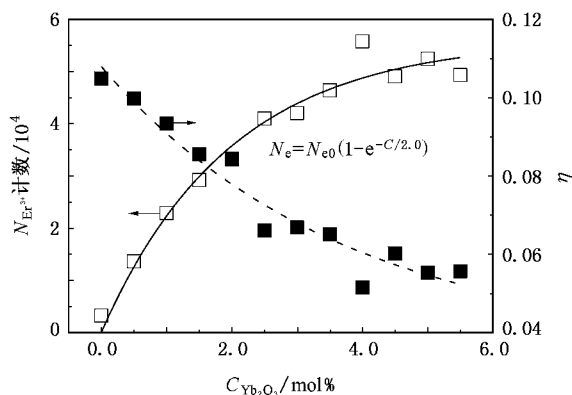
$C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}/\text{mol}\%$	$\tau_{\text{D}}/\text{ms}$	$\tau_{\text{A}}/\text{ms}$	$W_{\text{DA}}/\text{s}^{-1}$	$W_{\text{AD}}/\text{s}^{-1}$	$W_{\text{DA}}/W_{\text{AD}}$
0.5	1.66	27.75	2459	816	3.013
1.0	1.62	27.94	4002	2573	1.556
1.5	1.52	28.11	5482	4930	1.112
2.0	1.44	24.62	7018	9103	0.771
2.5	1.39	25.04	8215	12635	0.650
3.0	1.27	22.23	10234	19445	0.526
3.5	1.34	22.25	11632	27192	0.428
4.0	1.23	20.17	13590	36763	0.370
4.5	1.16	20.25	16369	46780	0.350
5.0	1.07	19.11	18696	58033	0.322
5.5	1.03	17.95	20629	72164	0.286

实际上, 荧光强度 I_1 与激发态 Er^{3+} 离子数密度 N_e 和荧光量子效率 η 有关, 即 $I_1 \propto N_e \eta$. 因此, 可以通过荧光强度和荧光量子效率, 进一步了解激发态 Er^{3+} 离子密度随掺 Yb^{3+} 浓度的变化, 进而了解荧光强度下降的原因. 图 8 是 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁过程的荧光寿命 τ_m 和通过辐射跃迁寿命 τ_r 计算的非辐射跃迁弛豫率 W_{NR} 随 Yb_2O_3 浓度的变化. 从图 8 可以看到, Yb^{3+} 掺杂并没有导致 τ_m 的增加, 反而引起 τ_m 随 Yb_2O_3 浓度的增加呈指数下降, 这与 Ribeiro 等^[24]对 Er/Yb 共掺氟化物玻璃的光致荧光分析结果是一致的. 同时还可以看出, W_{NR} 随 Yb_2O_3 浓度的增加基本呈线性增加的趋势, 这说明 Yb^{3+} 掺杂不仅增强了 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 辐射跃迁, 而且也增强了其非辐射跃迁. 非辐射跃迁的增强意味着 Yb^{3+} 的共掺杂并没有起到抑制 Er^{3+} 的浓度猝灭作用. 辐射跃迁和非辐射跃迁同时增强的最终结果是荧光量子效率的下降, 如图 9 所示. 荧光量子效率的下降说明 Yb 共掺杂的作用是促进 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光猝灭. 实际上, 柳祝平等^[25]的实验结果也显示荧光量子效率随 Yb^{3+} 浓度的增加而有所下降.

根据荧光强度和荧光量子效率, 我们计算了 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2}$ 能级的粒子数密度随 Yb_2O_3 浓度的变化, 如图 9 所示. 我们发现 N_e 与 Yb_2O_3 浓度之间基本满足

$$N_e = N_{e0}(1 - e^{-C_0 C}),$$

其中 N_{e0} 和 C_0 是根据实验拟合得到的常数, $C_0 = 2.0\text{mol}\%$ 与荧光强度饱和时的 Yb_2O_3 浓度相同. 这一结果说明随 Yb_2O_3 浓度的增加, ${}^4I_{13/2}$ 能级的粒子

图 8 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁过程的荧光寿命 τ_m 和非辐射跃迁弛豫率 W_{NR} 随 Yb_2O_3 浓度 $C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ 的变化图 9 荧光量子效率 η 和 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2}$ 能级的粒子数密度 $N_{\text{Er}^{3+}}$ 随 Yb_2O_3 浓度 $C_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ 的变化

数密度逐渐增长并呈现饱和趋势, 而不是下降. 这意味着 Er^{3+} 到 Yb^{3+} 的反向能量转移并没有导致 ${}^4I_{13/2}$ 能级的粒子数密度减少. 因此, 反向能量转移不是 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁过程中荧光强度饱和甚至降低的主要原因, 而 Yb 掺杂所引起的荧光量子效率降低和抽运过程中存在的激发态粒子数本征饱和现象才是荧光强度饱和甚至降低的根本原因.

3.3. Yb^{3+} 掺杂对合作上转换荧光的影响

为了研究 Er/Yb 体系中其他能量的损失过程, 我们测量了不同 Yb_2O_3 浓度玻璃样品的上转换荧光, 如图 10(a) 所示. 从图 10(a) 可以看到, 在 788 mW 的 980 nm 激光抽运下, 在 500—700 nm 波长范围内出现了 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 三支上转换荧光, 中心波长分别为 521, 546 nm(绿光)和 656 nm(红光). 而且单掺 Er 的玻璃样品上转换荧光十

分微弱,几乎观测不到,当掺入 Yb^{3+} 后上转换荧光强度 I_{up} 随 Yb_2O_3 浓度的增加而增加.图 10(a)为这三支上转换荧光在 520—570 和 640—685 nm 范围内的积分强度随 Yb_2O_3 浓度的变化.从图 10(a)可以看到,当 Yb_2O_3 浓度达到 5.5 mol% 时,绿光(521, 546 nm)和红光(656 nm)的荧光强度与未掺 Yb 的玻璃样品相比,分别提高了 250 倍和 35 倍.如此高的上转换荧光强度,在 Er/Yb 共掺玻璃中尚未见有相关报道.

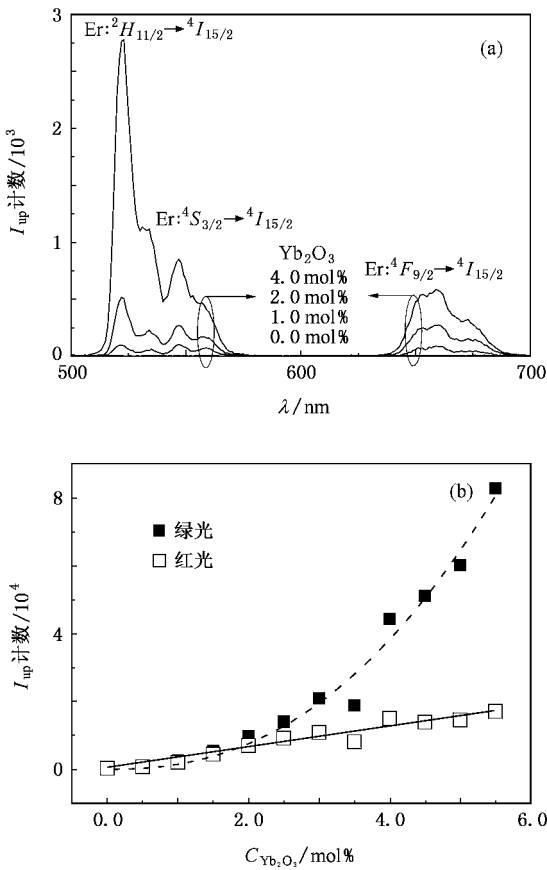


图 10 上转换荧光光谱 (a)不同 Yb_2O_3 浓度玻璃样品的上转换荧光光谱 (b)上转换荧光强度随 Yb_2O_3 浓度的变化

Er/Yb 共掺体系的能量传递过程如图 11 所示,图中 U_{ij} 代表 i 和 j 能级的合作上转换过程, t_{ij} 代表 i 和 j 能级之间的跃迁, $i = a, b$ 分别代表 Yb^{3+} 的 $^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$ 能级, $i = 1, 2, 3, \dots$ 代表 Er^{3+} 能级, ESA 代表激发态吸收过程.从图 11 可以看到,有三个过程可以导致 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 上转换荧光的产生,即处于 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 之间的合作上转换 U_{22} 、激发态吸收 t_{27} 和处于 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 与处于 $^2F_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 之间的合作上转换 U_{b2} . 激发态吸

收正比于 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能级的粒子数密度.因为 $^4I_{11/2}$ 能级的粒子数密度主要由 Yb^{3+} 向 Er^{3+} 正向能量传递所决定,所以应正比于 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级粒子数密度.如果假设 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级粒子数密度正比于 Yb_2O_3 浓度,则 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的总荧光强度应该与 Yb_2O_3 浓度呈线性增加趋势.但是实验结果表明,合作上转换荧光强度是 Yb_2O_3 浓度的二次函数.因此,我们认为 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的上转换荧光过程主要是 U_{b2} 和 U_{22} 两个合作上转换结果.在高 Yb_2O_3 浓度下,由于 Yb^{3+} 离子密度要远远大于 Er^{3+} 离子密度,所以, Yb^{3+} 与 Er^{3+} 之间的合作上转换 U_{b2} 应该是上转换荧光的主要来源.这一结果说明,因 Yb^{3+} 共掺杂引起的敏化作用而使得 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能级粒子数密度增加是 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 上转换荧光增强的主要原因.

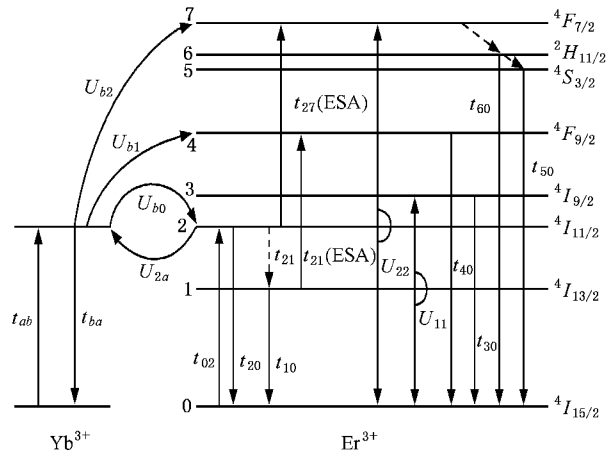


图 11 Er/Yb 共掺体系中的能量传递过程示意图

$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的上转换荧光过程也与三个过程有关,分别为处于 $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 激发态吸收 t_{14} , $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 与 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 之间的合作上转换 U_{21} 和 $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 与 $^2F_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 之间的合作上转换 U_{b1} . 因为 $^4I_{13/2}$ 能级 Er^{3+} 的数密度随 Yb_2O_3 浓度的增加而趋于饱和,所以, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 上转换荧光强度与 Yb_2O_3 浓度之间的线性关系说明, U_{21} 和 U_{b1} 的合作上转换是导致 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的上转换荧光的主要原因, Yb^{3+} 与 Er^{3+} 之间的合作上转换 U_{b1} 应该是上转换荧光的主要贡献.由于 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的上转换荧光和 $^4I_{13/2}$ 能级的非辐射跃迁弛豫率均与 Yb_2O_3 浓度之间满足线性关系,因此有理由推测 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 之间的合作上转换 U_{b1} 可能是非辐射跃迁弛豫率增加和导致荧光量子效率下降的原因之一.

4. 结 论

1) Yb^{3+} 共掺对 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 吸收截面的影响存在一个临界浓度. 当 Yb^{3+} 浓度超过此临界浓度时, 吸收截面面积随 Yb_2O_3 浓度的增加而线性增加, 从而导致 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 辐射跃迁过程增强. 吸收截面面积增加的主要贡献是来自 1490 nm 处次峰吸收截面的增加.

2) Yb^{3+} 掺杂显著地提高了 Er^{3+} 的荧光强度, 并导致荧光光谱的明显宽化. 当 Yb_2O_3 浓度小于 1.5mol% 时, 光谱宽化不明显, 但荧光强度增加迅速. 当 Yb_2O_3 浓度达到 2.0mol% 时, 光谱 FWHM 随 Yb_2O_3 浓度的增加而呈线性增长, 荧光强度趋于饱和. 当 Yb_2O_3 浓度大于 4.5mol% 以后, 荧光光谱不再展宽.

3) 定量分析表明, 受主到施主的反向能量传递确实是随 Yb_2O_3 浓度的增加而逐渐增加, 但不是导致 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁过程中荧光强度饱和的主要原因.

4) Yb^{3+} 的共掺杂不能起到抑制 Er^{3+} 的浓度猝灭作用, 反而促进了 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光猝灭, 最终导致体系荧光量子效率的下降. 而 Yb^{3+} 掺杂所引起的荧光量子效率降低和抽运过程中存在的激发态粒子数本征饱和现象才是荧光强度饱和甚至降低的根本原因.

5) 随 Yb_2O_3 浓度的增加, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 三支上转换荧光强度均呈增加趋势. Yb^{3+} 共掺引起的敏化作用而导致 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级和 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2}$ 能级的粒子数密度增加, 促进了 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间合作上转换的增强. 这是上转换荧光增强的主要贡献.

- [1] Snitzer E, Woodcock R 1965 *Appl. Phys. Lett.* **6** 45
- [2] Zheng K, Chang D Y, Fu Y J, Wei H, Wei Y, Yan F P, Lou S Q, Ning T G, Jian W, Jian S S 2007 *Chin. Phys.* **16** 478
- [3] Polman A, Poate J M 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 1669
- [4] Polman A 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1
- [5] Slooff L H, van Blaaderen A, Polman A, Hebbink G A, Klink S I, Van Veggel F C J M, Reinhoudt D N, Hofstraat J W 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3955
- [6] Li S F, Zhang Q Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5462 (in Chinese) [李善锋、张庆瑜 2005 物理学报 **54** 5462]
- [7] Li T, Zhang Q Y, Jiang Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4298 (in Chinese) [李 涛、张勤远、姜中宏 2006 物理学报 **55** 4298]
- [8] Miao Z, Li S F, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4321 (in Chinese) [苗 壮、李善锋、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 4321]
- [9] da Vila L D, Gomes L, Tarelho L V G, Ribeiro S J L, Messaddeq Y 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3873
- [10] Kozanecki A, Homewood K, Sealy B J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 793
- [11] Ting C C, Chen S Y 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2102
- [12] Li S F, Zhang Q Y, Lee Y P 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 4746
- [13] Martín I R, Rodríguez V D, Lavín V, Rodríguez-Mendoza 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 935
- [14] Kik P G, Polman A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5008
- [15] Inokuti M, Hirayama F 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 1978
- [16] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [17] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [18] Reisfeld R 1973 *Struct. Bond.* **13** 53
- [19] Tanabe S, Ohyagi T, Soga N, Hanada T 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3305
- [20] Li S F 2006 *Th. D. Dissertation* (Dalian : Dalian University of Technology) (in Chinese) [李善锋 2006 博士学位论文 (大连 : 大连理工大学)]
- [21] Chen C Y, Petrin R R, Yeh D C, Sibley W A 1989 *Opt. Lett.* **64** 432
- [22] Dexter D L 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 836
- [23] Strohhofer C, Polman A 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4314
- [24] Ribeiro C T M, Zanatta A R, Nunes L A O, Messaddeq Y, Aegerter M A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2256
- [25] Liu Z P, Hu L L, Zhang D B, Dai S X, Qi C H, Jiang Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2629 (in Chinese) [柳祝平、胡丽丽、张德宝、戴世勋、祁长鸿、姜中宏 2002 物理学报 **51** 2629]

Photoluminescence and its physical mechanism of Er/Yb co-doped borate-silicate glass^{*}

Peng Yang¹⁾ Li Shan-Feng¹⁾ Zhang Qing-Yu^{1)†} Li Yi-Gang²⁾ Xu Lei²⁾

1) *State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*

2) *State Key Laboratory for Advanced Photonics Materials and Devices, Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*

(Received 19 March 2007 ; revised manuscript received 30 May 2007)

Abstract

Er/Yb co-doped borate-silicate glass with 0.5 mol% Er_2O_3 were fabricated by solid reaction. The concentration of Yb_2O_3 was in the range of 0.0 mol% to 5.5 mol%. The spectra of absorption, photoluminescence (PL) and up-conversion luminescence were analyzed. A critical value is found in the dependence of PL and absorption on the concentration of Yb_2O_3 . When the concentration of Yb_2O_3 is greater than the critical value, the area of the absorption cross-section of Er^{3+} ions near 1535 nm has a linear increase with the increase of Yb_2O_3 concentration. Yb^{3+} co-doping makes the PL intensity to enhance and the PL spectra of Er^{3+} ions to broaden considerably. Quantitative analysis indicates that the inverse transfer energy from the acceptor to the donor does increase with the increase of Yb_2O_3 concentration. However, it could not be the dominating factor causing the saturation of PL intensity. We ascribe the saturation of PL intensity to be due to the decrease of PL quantum efficiency and the saturation of excited states in the system caused by the increase of sensitizers. The sensitization of Yb^{3+} ions also results in the increase of $\text{Yb}^{3+} - ^2F_{5/2}$ and $\text{Er}^{3+} - ^4I_{11/2}$ populations, which promotes the cooperative up-conversion between Er^{3+} and Yb^{3+} ions.

Keywords : Er/Yb co-doping, photoluminescence, energy transfer, cooperative up-conversion

PACC : 7855, 4270C, 7830

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50240420656).

[†] Corresponding author. E-mail : qyzhang@dlut.edu.cn