

掺 Yb 硼硅酸盐玻璃的光学特性及其 双光子合作上转换荧光*

李善锋 苗 壮 彭 扬 张庆瑜†

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室 大连 116023)

(2006 年 1 月 9 日收到;2006 年 3 月 20 日收到修改稿)

采用高温固相反应方法制备了不同掺 Yb 浓度的硼硅酸盐玻璃.通过室温吸收光谱、光致荧光光谱及 Raman 光谱的测量,系统地研究了掺 Yb 激光玻璃近红外的光致荧光特性.给出了硼硅酸盐玻璃中的 Yb^{3+} 的吸收和发射截面,计算了 Yb^{3+} $^2F_{5/2}$ 能级的自发辐射寿命,并对 Yb 离子对的团簇上转换荧光进行了测量和分析,给出了 Yb 离子团簇上转换荧光光子能量与红外荧光光子能量以及声子振动能量的关系.

关键词:掺 Yb 玻璃,光致荧光,Raman 光谱

PACC:7855,4255R,7840

1. 引 言

Yb 是比较特殊的稀土元素之一,其离子能级非常简单,只有 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 两个能级,所对应的能级跃迁为 980 nm.因此,掺 Yb 激光材料不存在激发态吸收,荧光效率高.同时, Yb^{3+} 的受激辐射具有抽运范围宽、荧光寿命长并能与 InGaAs 半导体抽运光源有效耦合等特点,使 Yb^{3+} 掺杂玻璃被认为是非常有潜力的大功率固体激光器材料^[1,2].氧化物玻璃中 Yb^{3+} 的受激发射首先是在低温条件下观察到的^[3].20 世纪 90 年代,人们实现了室温下的 Yb:YAG 激光发射.目前, Yb:YAG 的激光转换效率高达 50%,连续激光输出功率高达 346 W^[4].掺 Yb 激光玻璃在光纤激光、放大器等领域有着广泛的应用,因而以各种玻璃为基质的固体激光器正在受到了人们越来越广泛的关注^[5-11].

Yb^{3+} 的电子构型为 $4f^{13}$.在晶体场的作用下, Yb^{3+} 的 $^2F_{7/2}$ 能级分裂为 4 个子能级, $^2F_{5/2}$ 能级分裂为 3 个子能级, Yb^{3+} 的 Stark 能级分裂及能级跃迁如图 1 所示^[2].为了研究 Yb^{3+} 在硼硅酸盐玻璃中的荧光特性,本文采用固相反应方法制备了不同掺 Yb 浓度的硼硅酸盐玻璃.通过对样品的吸收光谱、光致

荧光以及上转换荧光的测量,系统地研究了 Yb^{3+} 在硼硅酸盐玻璃中的荧光性质.

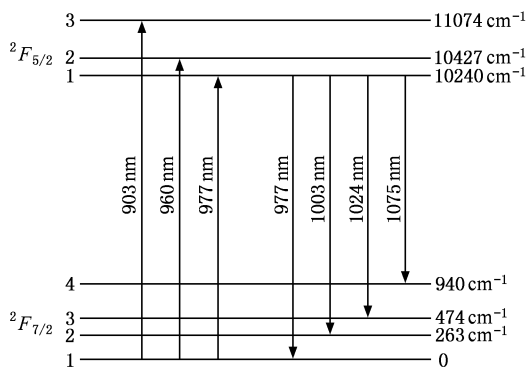


图 1 Yb^{3+} 的 Stark 能级分裂及能级跃迁示意图

2. 掺 Yb 玻璃的制备与实验

激光玻璃的主要成分为 Yb_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 和 BaO,其中 Yb_2O_3 的纯度为 99.99%,其他组分均采用分析纯化学药品.玻璃的具体成分设计由表 1 给出.实验设计的 Yb_2O_3 浓度分别为 1.5mol%, 3.0mol%, 4.5mol%, 6.0mol% 和 7.5mol%.掺 Yb 硼硅酸盐激光玻璃的具体制备过程为:将经过研磨后

* 国家自然科学基金(批准号 50240420656)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn

的玻璃配料粉末装进容量为 50 ml 的刚玉坩埚,放入硅钼高温炉中在 1450 °C 熔融并恒温 30 min. 将熔化态的玻璃倒入 300 °C 预热的石墨模子里,成型后放入 650 °C 的马弗炉中,退火 3 h 以消除玻璃内部应力,然后随炉冷却到室温,制备得到的掺 Yb 激光玻璃为无色透明态. 将玻璃切割成 20 mm × 20 mm × 3 mm 的长方体,打磨抛光后用于吸收光谱和光致荧光光谱测量. 吸收光谱的测量是在复旦大学光科学与工程系完成的. 在光致荧光光谱的测量中,抽运光源采用中心波长为 980 nm 的 InGaAs 半导体激光器,激光功率为 300—800 mW.

表 1 掺 Yb 激光玻璃的成分配比 (mol%)

Yb ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	BaO
1.5	59.1	21.67	8.373	0.985
3.0	58.2	21.34	8.245	0.970
4.5	57.3	21.01	8.118	0.955
6.0	56.4	20.68	7.990	0.940
7.5	55.5	20.35	7.863	0.925

3. 结果和讨论

3.1. 吸收光谱和发射光谱

图 2 为不同 Yb 浓度的硼硅酸盐玻璃的室温吸收光谱. 从图 2 可以知道, Yb³⁺ 的吸收峰很宽, 波长范围为 850—1050 nm, 宽度达到了 200 nm. 吸收光谱具有典型的 Yb³⁺ 吸收峰特征, 其主峰和副峰分别位于 975 和 906 nm, 对应于基态最低 Stark 分裂能级到激发态的最低和最高 Stark 分裂能级的吸收跃迁. 在紫外到近红外的光谱范围内, 除 Yb 的特征吸收谱外, 并未观察到其他稀土离子的吸收峰. 图 2 的内插图显示吸收峰的积分强度随掺 Yb 浓度的变化, 可以看到吸收强度随 Yb 浓度的增加呈接近线性增长, 说明 Yb³⁺ 在硼硅酸盐中具有很好的溶解性, 同时也说明玻璃制备过程中的成分控制比较准确.

图 3 是 Yb₂O₃ 浓度为 1.5 mol% 的激光玻璃在不同抽运功率下的室温光致荧光光谱. 如图 3 所示, Yb³⁺ 在硼硅酸盐玻璃中具有很宽的荧光光谱, 范围从 900 到 1100 nm, 半高宽达到了 90 nm 左右. Yb³⁺ 的三个明显的发射峰分别位于 975, 1009 和 1063 nm 左右, 其中 975 nm 的发射峰对应于图 1 中 Yb-²F_{5/2} 子能级 1 到 Yb-²F_{7/2} 子能级 1 的跃迁, 1063 nm 左右的发射对应 Yb-²F_{5/2} 子能级 1 到 Yb-²F_{7/2} 子能级 4 的跃

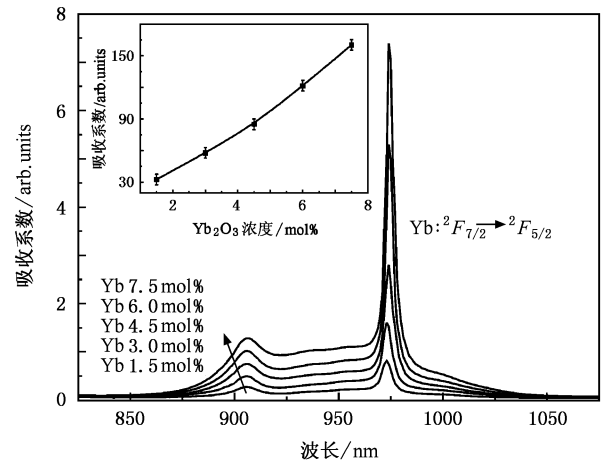


图 2 不同 Yb 浓度玻璃的吸收光谱. 内插图显示吸收峰的积分强度随 Yb 浓度的变化.

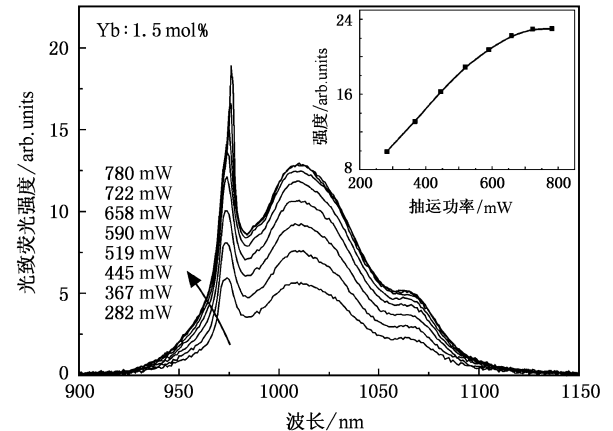


图 3 不同抽运功率下的荧光光谱. 内插图显示荧光强度随抽运功率的变化.

迁, 而 1009 nm 附近的发射是 Yb-²F_{5/2} 子能级 1 到 Yb-²F_{7/2} 子能级 2 和 3 跃迁的叠加. 图 3 中的内插图给出了荧光峰的积分强度随抽运功率的变化. 从图 3 可以看到, 在抽运功率较低时, Yb³⁺ 的光致荧光强度随抽运功率的增加呈接近线性的增长; 当抽运功率达到 650 mW 时, 荧光增强的趋势开始减弱, 并在抽运功率达到 800 mW 时趋于饱和. 位于 974 nm 附近的荧光峰随抽运功率的增加发生了明显的变化, 这是由于抽运激光的瑞利散射造成的.

3.2. 发射截面和自发辐射寿命

根据 McCumber 理论, 稀土离子荧光的发射截面与吸收截面之间关系为

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

式中 σ_{em} 和 σ_{abs} 分别为 Yb^{3+} 的发射截面和吸收截面, Z_l 和 Z_u 分别为能级 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 的配分函数, E_z 为零线能量, 即上下能级的最低 Stark 子能级之间的能量差, k 为 Boltzmann 常数, T 为温度, λ 为波长. 图 4 给出了 Yb^{3+} 在硼硅酸盐玻璃中的发射截面和吸收截面, 其中 Yb_2O_3 的掺杂浓度为 6.0 mol%. 从图 4 可以看到, 吸收截面和发射截面的峰值在 976 nm 附近, 达到了 $1.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

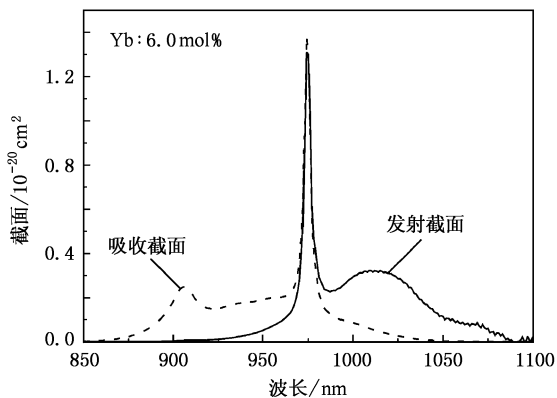


图 4 Yb_2O_3 浓度为 6.0 mol% 样品的吸收截面和发射截面

根据自发辐射与受激辐射的 Einstein 关系, 我们进一步计算了 Yb^{3+} $^2F_{5/2}$ 能级的自发辐射寿命 τ_{rad} ,

$$\tau_{rad} = 1/A_{rad} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi cn^2} \frac{g'}{g} \frac{1}{\sum_{abs}}, \quad (2)$$

式中, A_{rad} 为自发辐射弛豫率, λ_p 是吸收峰的主峰波长, n 为 λ_p 处样品的折射率, g' 和 g 分别为激发态能级和基态的统计权重, \sum_{abs} 为吸收截面在 850—1100 nm 波长范围的积分值. 图 5 给出了计算的自发辐射寿命和测量的荧光强度随掺 Yb 浓度的变化. 从图 5 可以看到, Yb^{3+} 的自发辐射寿命随掺 Yb 浓度的增加而接近线性降低, 这与 Xu 等^[12]在掺 Yb^{3+} 的 $Y_3Al_5O_{12}$ 中的研究结果是一致的. 这一结果说明, 虽然 Yb^{3+} 不存在内能级之间的交叉弛豫效应, 然而 Yb 离子之间的偶极子相互作用仍然能够引起硼硅酸盐玻璃中 Yb 离子光致荧光的浓度猝灭. 从图 5 还可以看到, 掺 Yb 玻璃的光致荧光强度受掺 Yb 浓度的影响较小, 我们认为这主要与 Yb^{3+} 荧光寿命的降低有关. 我们知道, 荧光强度主要与 Yb^{3+} 浓度与能级寿命的乘积有关. 图 5 中给出的是自发辐射寿命, 由于硼硅酸盐玻璃具有较高的声子能量, 因此 Yb^{3+} $^2F_{5/2}$ 的实际能级寿命比其自发辐射寿命还要低, 虽然提高了掺 Yb 浓度, 而 Yb^{3+} 的能级寿命却下降了, 最终导致荧光强度随掺 Yb 浓度的变化很小.

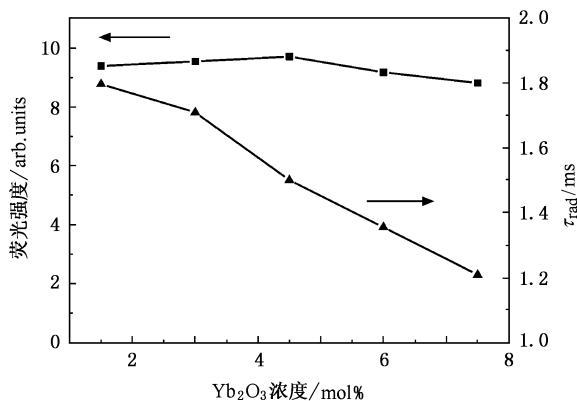


图 5 荧光强度和自发辐射寿命随 Yb 浓度的变化 抽运功率为 270 mW

3.3. 上转换荧光

1970 年, Nakazawa 和 Shionoya^[13]首先在 $YbPO_4$ 中发现了 Yb^{3+} 的上转换荧光发射. 后来人们对 Yb^{3+} 的上转换荧光机制做了很多细致的研究工作. 我们知道, Yb^{3+} 内部只有一个激发态能级 $^2F_{5/2}$, 因此 Yb^{3+} 不能通过激发态吸收的方式实现合作上转换荧光. 然而, 两个同时处于激发态的 Yb^{3+} 可以互相耦合并同时退激发到基态, 形成上转换荧光的发射.

对于实验制备的掺 Yb 硅酸盐玻璃, 当用功率为 800 mW 的 980 nm 二极管激光聚焦到玻璃表面时, 用肉眼可以很容易地观察到蓝色的上转换荧光. 我们在室温下对样品可见光范围内的荧光光谱进行了测量, 图 6(a) 中的实线给出了掺 Yb 为 6.0 mol% 的玻璃的上转换荧光光谱. 从图 6(a) 可以看到, 在蓝光范围内的荧光峰的峰值在 477 nm, 中心波长为 479 nm, 半高宽为 15 nm. 图 6(b) 给出了上转换荧光强度 I_u 随着抽运功率 I_p 的变化, 横轴和纵轴的值都为对数值. 从图 6(b) 可以看到, 上转换荧光强度的对数值随抽运激光功率的对数值呈标准的线性增长关系, 线性拟合的结果显示该直线的斜率为 1.96, 非常接近 2, 因此可以确定 479 nm 附近的发光为双光子参与的能量合作上转换过程.

利用近红外光致荧光光谱, 根据卷积公式

$$F(E) = \int f(E') f(E - E') dE' \quad (3)$$

可以计算得到理论的上转换荧光谱线. 这里, E 为波数, $f(E)$ 为红外光致荧光, $F(E)$ 为预测的上转换荧光谱线. 图 6(a) 中的虚线给出了 Yb^{3+} 荧光光谱卷积的结果. 我们发现, 直接利用红外荧光光谱卷积得

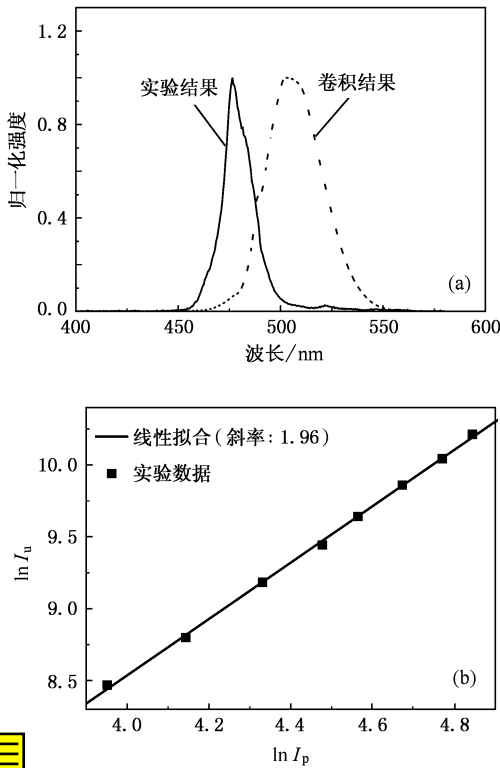


图6 掺 Yb 浓度为 6.0 mol% 玻璃的上转换荧光 (a) 测量光谱(实线)与 Yb 红外光谱卷积结果(虚线)的对比 (b) 上转换荧光随抽运功率的变化

到的上转换荧光谱线的波长位于 505 nm 左右,与测量得的波长 479 nm 相差了大约 1050 cm^{-1} . 通过比较文献中报道的 Yb^{3+} 在不同基质中的双光子合作上转换荧光光谱,我们发现双光子参与的能量合作上转换过程与 Yb^{3+} 的基质有密切关系. 对于晶体中的 Yb^{3+} 的上转换荧光,红外荧光光谱卷积结果与实验的上转换荧光谱线符合很好,中心波长在 500 nm 附近,但不同晶体的结果稍有差异^[14,15];而对于玻璃基质,文献^[16,17]得到的上转换荧光中心波长均为 480 nm 左右,与我们的结果比较一致. 虽然文献^[17]给出的卷积结果与实验数据符合非常好,但我们认为,单从其红外荧光光谱的卷积并不能够得到中心波长为 480 nm 的上转换荧光谱线,其计算得到的谱线中心波长应该在 500 nm 左右,能量约差 $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$,与我们的结果十分类似. 因此玻璃中 Yb^{3+} 的上转换荧光发射很可能包括声子辅助过程,如图 7 所示.

为了探讨 Yb^{3+} 双光子上转换中的声子辅助过程,我们测量了掺 Yb 为 6.0 mol% 玻璃样品的 Raman 光谱(图 8),掺 Yb 硼硅酸盐玻璃的三个主要的 Raman 峰分别位于 480, 1070 和 1430 cm^{-1} 附近. 上转

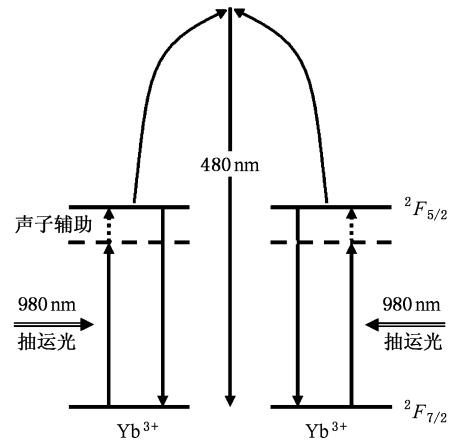


图7 声子辅助的 Yb^{3+} 合作双光子上转换示意图

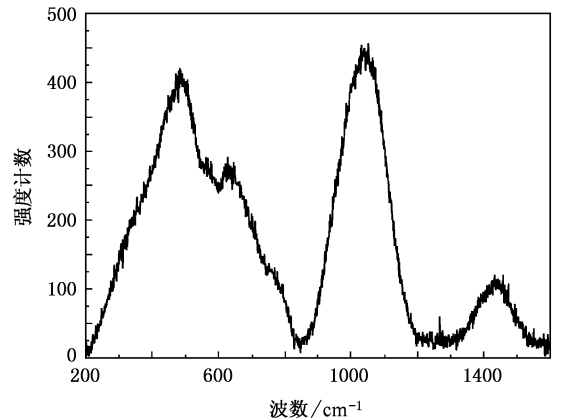


图8 掺 Yb 为 6.0 mol% 玻璃的 Raman 光谱

换荧光的实验结果与拟合结果之差约为 1050 cm^{-1} ,与 1070 cm^{-1} 十分接近,此处的 Raman 峰主要来自于 SiO_2 的网格振动. 通过上述的分析,对于玻璃基质中 Yb^{3+} 的上转换荧光发射,可以初步理解为声子吸收参与了两个激发态 Yb^{3+} 的耦合过程,也就是两个激发态 Yb^{3+} 离子的耦合是通过吸收一个声子振动的能量来完成的. 我们认为,晶体基质和玻璃基质中 Yb^{3+} 的双光子合作上转换荧光机制的差异可能与 Yb^{3+} 之间的距离有关. 目前所报道的晶体中 Yb^{3+} 的双光子合作上转换荧光均为 Yb 的氧化物晶体,如 YbPO_4 , YbVO_4 , Yb_2O_3 等,其 Yb 离子之间的距离比较小,偶极子之间的相互作用比较强. 但是在玻璃基质中,作为掺杂元素的 Yb^{3+} 浓度比较低, Yb 离子之间的距离一般比 Yb 氧化物晶体大 1 个数量级,因此偶极子之间的相互作用比较弱,必须通过声子辅助才能实现双光子合作上转换荧光发射. 这与文献^[17]报道的双光子合作上转换荧光强度随玻璃基质

温度升高而逐渐增强的结果是一致的。

4. 结 论

通过对掺 Yb 硼硅酸盐玻璃的吸收光谱、光致荧光、上转换荧光及 Raman 光谱的分析, 可以知道随着掺 Yb 浓度的增加, 980 nm 附近的吸收峰强度呈接近线性增长。对于 Yb_2O_3 浓度为 1.5 mol% 的激

光玻璃, 当抽运功率达到约 650 mW 时, 其光致荧光开始出现饱和的迹象。在 976 nm 附近, Yb^{3+} 在硼硅酸盐玻璃中的吸收和发射截面达到了 $1.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。 Yb^{3+} 的自发辐射寿命随着掺 Yb 浓度的增加而接近线性降低, 因此在硼硅酸盐玻璃中 Yb^{3+} 是存在浓度猝灭效应的。 Yb^{3+} 在 480 nm 附近的上转换荧光为双光子过程, 两个激发态 Yb 离子的耦合是通过吸收一个声子的能量来完成的。

-
- [1] Shim J B , Yoshikawa A , Fukuda T *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3063
- [2] Ramírez M O , Jaque D , Ivleva L *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6185
- [3] Etzel H W , Gandy H W , Ginther R J 1962 *Appl. Opt.* **1** 534
- [4] Giesen A , Hügel H , Voss A *et al* 1994 *Appl. Phys. B* **58** 363
- [5] Hönninger C , Paschotta R , Graf M *et al* 1999 *Appl. Phys. B* **69** 3
- [6] Wang G N , Dai S X , Zhang J J *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1854 (in Chinese) [汪国年、戴世勋、张军杰等 2005 物理学报 **54** 1854]
- [7] Lu K , Dutta N K 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 576
- [8] Zhang L Y , Wen L , Xu Y C *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1567 (in Chinese) [张丽艳、温磊、徐永春等 2004 物理学报 **53** 1567]
- [9] Dai S X , Yang J H , Wen L *et al* 2003 *J. Lumin.* **104** 55
- [10] Zhang L , Lin F Y , 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]
- [11] Huang L L , Hong Z , Fang D W *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 827
- [12] Xu X D , Zhao Z W , Song P X *et al* 2004 *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 543
- [13] Nakazawa E , Shionoya S 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 1710
- [14] Malinowski M , Kaczkan M , Piramidowicz R *et al* 2001 *J. Lumin.* **94—95** 29
- [15] Goldner P , Pellé F , Meichenin D *et al* 1997 *J. Lumin.* **71** 137
- [16] Maciel G S , Biswas A , Kapoor R *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1978
- [17] dos Santos P V , D Vermelho M V , Gouveia E A *et al* 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6772

Optical properties and cooperative luminescence of Yb-doped borate-silicate glasses^{*}

Li Shan-Feng Miao Zhuang Peng Yang Zhang Qing-Yu[†]

(*State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China*)

(Received 9 January 2006 ;revised manuscript received 20 March 2006)

Abstract

Yb-doped borate-silicate glasses with various Yb_2O_3 concentrations were fabricated by means of high-temperature solid-state reaction. The absorption and the photoluminescence, as well as the Raman spectra, were measured and analyzed. The absorption and emission cross-section around 980 nm is calculated based on the absorption measurement. The dependence of radiative lifetime of $\text{Yb}^{3+} - {}^2F_{5/2}$ on Yb_2O_3 concentration is also presented. The relationship between up-conversion photon and the infrared emission, together with the assistant phonon, is described according to the up-conversion photoluminescence and Raman spectra analysis.

Keywords : Yb-doped glass, photoluminescence, Raman spectra

PACC : 7855, 4255R, 7840

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

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