

Yb : YAG 晶体中的荧光浓度猝灭现象

杨培志¹, 邓佩珍², 殷之文¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050;

2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 在 Yb : YAG 晶体中发现浓度猝灭现象, 对猝灭机制进行了分析研究. 指出退火前晶体的荧光浓度猝灭现象主要由 Yb^{2+} 、色心和由此产生的晶格畸变所致; 高掺杂浓度时痕量稀土杂质离子的存在也将导致浓度猝灭. 确定了 Yb : YAG 晶体中 Yb^{3+} 的理想掺杂浓度.

关键词: Yb : YAG 晶体; 浓度猝灭; 荧光寿命; 掺杂浓度

中图分类号: O734⁺.3 **文献标识码:** A

1 引 言

近年来, 随着高性能 InGaAs 二极管(波长在 0.9~1.1 μm 之间)的发展和成本的降低, 掺 Yb^{3+} 激光材料引起了人们的广泛重视^[1~3]. 其中的 Yb : YAG 晶体由于具有优异的光学、光谱性能, 良好的热力学和机械性能参数, 可进行较高浓度掺杂等特点而成为掺 Yb^{3+} 激光材料中最具发展潜力的一员.

激光材料中激活离子的浓度猝灭效应对材料的光学和激光性能有直接影响, 因此是激光材料研究的重要课题之一. Yb^{3+} 作为能级结构最简单的激活离子, 电子构型为 $4f^{13}$, 仅有两个电子态: 基态 $^2F_{7/2}$ 和激发态 $^2F_{5/2}$. 理论上, 由于缺乏其它的 4f 能级, 各种对激光性能不利的因素如上转换、激发态吸收和浓度猝灭等均不存在. 因此, 一般认为, 可将 Yb^{3+} 尽可能多地掺入基质中以提高泵浦效率. 但目前已有实验现象发现 Yb^{3+} 掺杂的固体激光介质中存在浓度猝灭现象^[4,5].

通过系列掺杂浓度的 Yb : YAG 晶体的荧光寿命的测定, 发现 Yb : YAG 晶体中存在荧光浓度猝灭现象, 对其进行了分析研究, 并由此确定了 Yb^{3+} 在 YAG 晶体中的理想掺杂浓度.

2 实 验

2.1 样品的制备

Yb : YAG 晶体由中频感应引上法沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长, Yb^{3+} 的掺杂浓度分别为 5at.%, 10at.%, 20at.%, 30at.%. 晶体的退火工艺为: 1400 $^{\circ}\text{C}$ 氧气氛下保温 24 小时

收稿日期: 1999-01-04; 修订日期: 1999-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(69578026)和国家高科技 863-416-2 基金资助项目

作者简介: 杨培志(1965—), 男, 云南大理人, 获工学博士学位, 现在中国科学院上海硅酸盐所从事博士后科研工作, 主要从事闪烁晶体的生长、缺陷和辐照性能的研究.

后,以 10℃/h 的速率缓慢降至室温.实验所用样品为 2~3mm,两面抛光.

2.2 光谱测试

测试均在常温下进行.吸收光谱在 Lambda9 UV/VIS/NIR 光谱仪上测定;红外光谱的测定在 Perkin Elmer 580-B 型红外光谱仪上进行;荧光寿命的测定用 InGaAs 二极管激发,日本东芝公司的 V-1050F 100MHz 型示波器用来观察和记录信号. X 射线激发的荧光光谱的测试以钨靶 X 射管为激发源,用单色仪测荧光波长. X 射线管的工作电压为 80kV,电流为 5mA,测量的波长范围是 200nm~1μm,记录量程为 0~5mV. 稀土杂质离子的分析采用等离子体发射光谱(ICP).

3 实验现象

图 1 为测量的不同掺杂浓度的 Yb : YAG 晶体的荧光寿命. 在未退火的 Yb : YAG 晶体中,掺杂浓度为 20at. % 和 30at. % 的 Yb : YAG 晶体样品存在严重的浓度猝灭效应;退火后的 Yb : YAG 晶体样品,掺杂浓度 20at. % 的 Yb : YAG 的晶体的荧光寿命降低 5%,而掺杂浓度为 30at. % 时 Yb : YAG 晶体的荧光寿命降低 10%. 退火后实测的荧光寿命均较理论值(1.08ms)偏高是由于荧光捕获效应造成的^[4].

4 现象分析

一般地,随掺杂离子浓度的提高,离子间的距离逐渐减小,当离子间距离足够小(小于 1~2nm),能通过相互作用,发生浓度猝灭,使激光上能级寿命降低. 对晶体中发生的浓度猝灭现象,主要有下列途径:(1) 激活离子间的交叉弛豫;(2) 激活能在激活离子间快速迁移并最终传递到杂质离子而形成猝灭中心;(3) 激活离子与基质相互作用将能量传递到晶格缺陷;(4) 大量晶格缺陷(色心、OH⁻根和各种点缺陷等)的存在可捕获激活能而形成猝灭中心. 由于 Yb³⁺ 为最简单的激活离子,本质上为二能级结构,使得交叉弛豫(${}^2F_{5/2} + {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{7/2} + {}^2F_{5/2}$)对 Yb³⁺ 的上能级粒子数毫无影响. 因此 Yb³⁺ 的浓度猝灭主要通过途径(2)、(3)和(4).

图 2 为未退火的 Yb : YAG 晶体在 300~800nm 的吸收光谱,晶体存在两个明显的吸收带,中心分别位于 373 和 630nm 附近,随掺杂浓度的增加,吸收强度加强,经 1400℃ 氧气氛退火 24 小时后晶体的两个吸收带消失. 373nm 处的吸收带是由于 YAG 基质中 Yb²⁺ 的 f→d 跃迁所引起的. 经过不同的退火工艺实验证实: 630nm 附近的吸收带与 373nm 处的吸收带同时减弱和消失,因此,630nm 处的吸收带为晶体中的 Re-F 色心

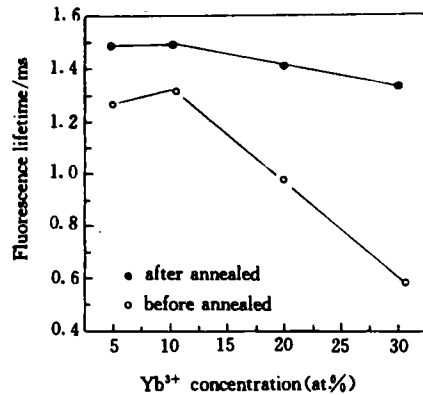


图 1 不同掺杂浓度及退火前后的 Yb : YAG 晶体的荧光寿命

Fig. 1 Fluorescence lifetimes of Yb : YAG with different doping concentration.

所致. 高温退火后由于晶体充分吸氧, 极大地降低了氧空位浓度, 加之高温氧化性气氛条件下 Yb^{2+} 不够稳定, 促使 $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ 的变价转移, 因此, 晶体中的 Yb^{2+} 和 Re-F 色心均消失, 两个吸收带消失. 晶格中 Yb^{2+} 的存在一方面需要进行电荷补偿而形成色心, 另一方面, 由于 Yb^{2+} 在八配位时的有效离子半径 $R_{Yb^{2+}} = 1.14$ ($R_{Yb^{3+}} = 0.985\text{pm}$), 而 Y^{3+} 的离子半径为 ($R_{Y^{3+}} = 1.019\text{pm}$, Yb^{2+} 与 Y^{3+} 间较大的半径失配将造成晶格畸变, 使对称性降低, 最终造成浓度猝灭. 图 3 为晶体的红外光谱, 由此图可见: 晶体中 OH^- 根的含量很低, 因此 OH^- 根作为能量猝灭中心可不予考虑.

Yb^{3+} 离子与 YAG 基质相互作用的无辐射跃迁过程可看作是一种多声子弛豫过程^[6]. 多声子无辐射跃迁几率 W_{nr} 可描述为:

$$W_{nr} = W_0 \cdot \epsilon_p \tag{1}$$

$$W_{nr} = C \cdot \exp(-\alpha \Delta E) \cdot [n(T) + 1]^{p_i} \tag{2}$$

其中, ϵ 为多声子衰减几率, $\epsilon_p = W_p / W_{p-1} < 1$; p_i 为声子阶数, $p_i = \Delta E / h\omega$; ΔE 为最临近能级间的能量间隔, $h\omega$ 为声子能级. $n(T)$ 为声子模.

$$n(T) = [\exp(h\omega/kT) - 1]^{-1} \tag{3}$$

C , α 为与基质有关的常数. 由此可见, 多声子过程的无辐射跃迁几率首先决定于声子阶数, 即能级间的能量间隔和声子能量. 这两个因素不仅取决于稀土离子的能级结构, 而且还决定于基质结构. 在未退火的 YAG 晶体中, 当 Yb^{3+} 掺杂浓度很高时, 其中的 Yb^{2+} 离子含量也较高, 这不但使 Yb : YAG 晶体的晶格发生畸变而导致晶格缺陷的大量增加, 而且也将对 Yb^{3+} 离子的能级结构造成影响, 从而使 Yb^{3+} 离子的荧光寿命降低.

晶体生长时所用原料 Y_2O_3 和 Al_2O_3 为光谱纯(纯度大于 4N5); 而 Yb_2O_3 为高纯试剂(纯度为 3N5), 用等离子体发射光谱(ICP)对其中的杂质含量进行分析, 如表 1 所示, 主要含有一些共生的痕量稀土离子. 在低掺杂浓度时各种稀土杂质离子的含量很低, 其影响可不予考虑; 但在高掺杂浓度时, 其稀土杂质离子的影响不可忽略. 用 X 射线荧光分析 20at. % Yb : YAG 晶体和 30at. % Yb : YAG 晶体, 结果如图 4 所示. 当样品的厚度大于 3mm 时, 可观察到杂质离子 Er^{3+} 的荧光峰, 随样品厚度的降低荧光峰减弱. 当样品厚度小于 2mm 时, 未见稀土杂质离子的荧光峰, 对 5at. % Yb : YAG 和 10at. % Yb : YAG 晶体, 未观察到稀土杂质离子的荧光峰. 这主要是在薄的晶体样品中, 杂质离子的含量较厚的晶体样品低得多, 因此, 其影响可忽略不计. Yb : YAG 晶体中稀土杂质离子如 Er^{3+} , Tm^{3+} 等的存在也将使其荧光寿命降低.

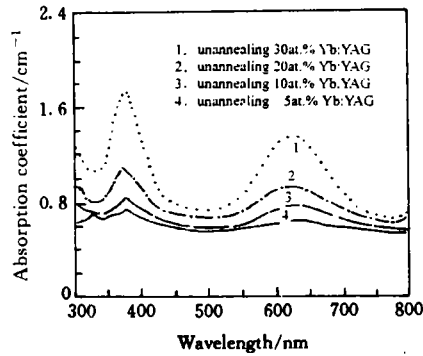


图 2 Yb : YAG 晶体在 300~800nm 的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of Yb : YAG at 300~800nm.

表 1 Yb₂O₃ 的杂质分析
Table 1 Impurities in Yb₂O₃.

杂质	含量(wt. %)	杂质	含量(wt. %)
Er ₂ O ₃	<0.001	Tm ₂ O ₃	0.001
Lu ₂ O ₃	<0.001	Y ₂ O ₃	0.001
Fe ₂ O ₃	0.0003	CaO	0.019
CuO	0.0005	SiO ₂	0.001

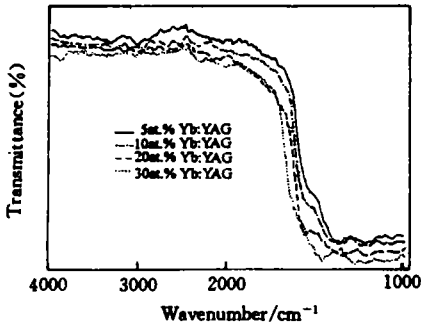


图 3 不同掺杂浓度的 Yb : YAG 晶体的红外透过光谱

Fig. 3 IR spectra of Yb : YAG with different doping concentration.

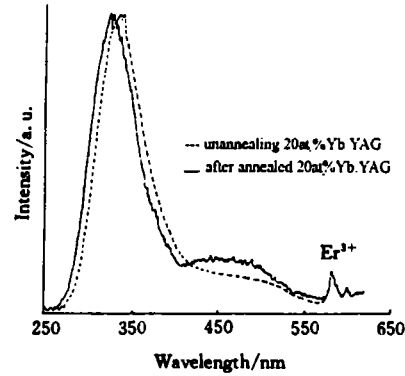


图 4 X 射线激发 20at. % Yb : YAG 晶体的荧光光谱

Fig. 4 Emission spectra of 20at. % Yb : YAG excited by X-ray.

5 结 论

综上所述,通过不同掺杂浓度 Yb : YAG 晶体的荧光寿命的测量,发现在 Yb : YAG 晶体中,存在浓度猝灭现象.退火前严重的浓度猝灭主要由 Yb²⁺ 离子和由此产生的色心和晶格畸变所引起;退火后高掺杂浓度的 Yb : YAG 晶体的荧光寿命的稍有降低主要由其中的稀土杂质离子引起(非本征浓度猝灭).Yb³⁺ 在 YAG 晶体中的理想掺杂浓度为 10at. % 左右.

参 考 文 献

- [1] Lacovara P, Chai H K, Wang C A *et al.*, *Opt. Lett.*, 1991, **16**:1089.
- [2] Deloach L D, Payne S A, Chase L L *et al.*, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **QE-29**(4):1179.
- [3] Marshall C D, Smith L K, Beach R J *et al.*, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1996, **QE-32**:650.
- [4] Sumida D S, Fan T Y. *Opt. Lett.*, 1994, **18**:1343.
- [5] Lie Ning, Jiang Zhonghong. *Chin. J. Lasers*, 1995, **22**(11):857 (in Chinese).
- [6] Risebery L A, Weber M J. *Pro. Opt.*, 1976, **14**:91.

CONCENTRATION QUENCHING IN Yb : YAG CRYSTAL

YANG Peizhi¹, DENG Peizhen², YIN Zhiwen¹

(1. *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;*

2. *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)*

Abstract

The concentration quenching on active ions in laser crystals has effects on their optical and laser properties, so it is necessary to study. Recently, Yb³⁺ doped solid-state materials are attractively used as gain media of high efficiency, high power laser with the development of InGaAs laser diode. Among the numerous Yb³⁺ doped crystals, Yb : YAG has exhibited enormous potential for high efficiency and high power lasers because of its excellent optical and spectroscopic performances, high thermal conductivity and tensile strength. Since Yb³⁺ possesses only two relevant electronic states—the ²F_{7/2} ground state and ²F_{5/2} excited—separated by about 10,000cm⁻¹, the concentration quenching is nonexistent in Yb : YAG in principle. However, the measurements on fluorescence lifetimes of unannealing Yb : YAG with different doping level demonstrated that there were concentration quenching in Yb : YAG crystal for Yb³⁺ doping concentration of more than 10at. %. This phenomenon was studied, and the decrease of fluorescence lifetime is attributed to Yb²⁺, which results in color center and lattice distortion of Yb : YAG. Trace impurity ions such as Er³⁺ and Tm³⁺ are detected by means of ICP and X-ray excited emission spectrum, which are also responsible for the concentration quenching at high Yb³⁺ doping level. The optimal Yb³⁺ doping level in Yb : YAG crystal is less than 20at. %, which is determined by the fluorescence lifetime measurement.

Key words: Yb : YAG crystal; concentration quenching; fluorescence lifetime; doping concentration

Received 4 January 1999