

Yb:YAG 晶体的合作发光现象

毛艳丽¹, 丁菲¹, 王长顺¹, 邓佩珍², 干福熹²

1. 河南大学物理与信息光电子学院, 河南 开封 475001

2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

摘要 研究了 Yb:YAG 晶体的合作发光现象。当用 940nm 的近红外光激发时, Yb:YAG 晶体有明显的上转换蓝色发光。实验发现 498 nm 的蓝色发光强度与激发功率的平方成正比, 而且 Yb³⁺ 掺杂浓度越高, 蓝色发光越强。分析表明这是 Yb³⁺ 间强的相互作用导致的合作发光, 是由于 Yb³⁺ 在共价性的 YAG 基质中, 它的 4f¹³ 电子易于与近邻离子发生相互作用导致的。

关键词 合作发光; Yb:YAG 晶体; 上转换发光

中图分类号: O782 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)08-1199-04

引言

近年来, 随着高性能 InGaAs 二极管激光器的发展和成本的降低, 掺 Yb³⁺ 激光材料引起了人们的广泛重视。与传统的掺 Nd³⁺ 晶体相比, 掺 Yb³⁺ 的激光材料有以下几点: Yb³⁺ 吸收带在 0.9~1.1 μm 波长范围, 能与 InGaAs LD 泵浦源有效耦合; 泵浦波长与激光输出波长非常接近, 这将导致高的量子效率; 在较高掺杂浓度下, 不出现浓度猝灭现象; 荧光寿命长, 有利于能量的存储; 光转换效率高。它更适合于 LD 泵浦实现固体激光器的高效、高功率、小型化和集成化。目前, 采用 InGaAs 二极管激光器侧面、端面泵浦已实现了掺 Yb³⁺ 激光材料的脉冲、连续和锁模激光输出^[1-4]。在众多的掺 Yb³⁺ 激光材料中, Yb:YAG 晶体具有良好的光学、热力学和机械性能。另外由于强的电子-声子耦合作用使它具有较宽的吸收谱和发射谱, 这有利于半导体泵浦实现超短可调谐激光输出, 是掺 Yb³⁺ 激光材料中最具发展潜力的一员, 对其光谱特性进行深入研究是十分必要的。

Yb³⁺ 的电子构型为 4f¹³, 由于镧系收缩, 与其他镧系离子相比, 它的 4f 电子在这个系统中所受屏蔽较少, 因而与周围晶格和近邻离子易产生较强的相互作用, 所以在掺 Yb³⁺ 的激光材料中易产生合作发光现象。这一现象早在 1970 年在 YbPO₄ 多晶粉末中已被观察到^[5], 当用 1 μm 的近红外光激发样品时观察到非常弱的绿色发光。后来在掺 Yb³⁺ 离子的其他材料中, 陆续发现了 Yb³⁺ 间的合作发光现象^[6-8]。

1 实验

Yb:YAG 晶体由中频感应提拉法沿 <111> 方向生长, 晶体生长所用原料为 Al₂O₃, Y₂O₃ 和 Yb₂O₃。Yb³⁺ 的掺杂浓度为 5 at%~30 at%。样品沿垂直于 <111> 方向切割加工成 6 mm×6 mm×1 mm 大小, 两大面抛光。Yb:YAG 晶体的近红外荧光光谱和可见荧光光谱的测定均采用 940 nm 波长的国产 InGaAs 半导体激光器作激发光源, 用 TRIA-X550 荧光光谱仪测其荧光信号, 测量范围 300~1700 nm, 测量精度小于 0.1 nm。

2 结果与讨论

Yb:YAG 晶体在常温和 77 K 的近红外荧光光谱如图 1 所示, 常温下荧光谱带从 970 nm 到 1.06 μm, 有较宽的发射谱带, 强荧光峰位于 1.03 μm。在低温 77 K, 荧光谱带相应变窄。在 Yb:YAG 晶体中, Yb³⁺ 的基态能级 ²F_{7/2} 和上能级 ²F_{5/2} 分别分裂为 4 个和 3 个 Stark 子能级, 对应低温荧光谱应该有 4 个发射峰。但从图中可以看到, 即使在低温下 Yb:YAG 晶体也具有非常丰富的发射谱带。这主要是由 Yb³⁺ 的电子构型和 YAG 基质所决定的。由于镧系收缩, 当 4f 壳层的电子超过 7 个时其受的电子屏蔽越来越小, Yb³⁺ 的 4f 壳层有 13 个电子, 与其他镧系离子相比, Yb³⁺ 的 4f 电子所受屏蔽较少^[9], 易于与周围晶格产生较强的相互作用, 另外 YAG 基质有非常丰富的声子振动峰, 当两个 Stark 能级的间隔与晶格声子振动能量相匹配时, 一个强的振动结构就会出

收稿日期: 2004-09-18, 修订日期: 2004-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(60177003)资助项目

作者简介: 毛艳丽, 女, 1972 年生, 河南大学物理与信息光电子学院副教授

现。Yb³⁺ 的电子跃迁与 YAG 基质声子相耦合导致光谱带的振动展宽，使光谱线性不对称，能级劈裂^[10]。

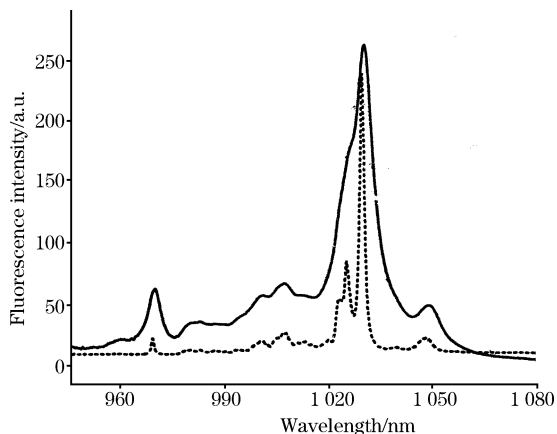


Fig. 1 Near infrared emission spectra of Yb:YAG crystal at room temperature and 77 K
— 300 K; ·····, 77 K

当我们采用 940 nm 波长的红外光激发 Yb:YAG 晶体时，除了 1.03 μm 的近红外发光外，同时用肉眼就可以观察

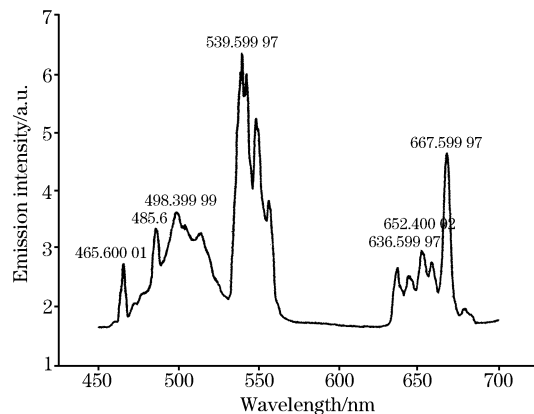


Fig. 2 Emission spectrum of Yb:YAG in the visible region

到明显的蓝绿发光，激发功率越大，可见发光越强。图 2 是 Yb:YAG 晶体在可见光波段的荧光光谱，从 450~700 nm，图中显示了丰富的发光谱带。这些发光谱带主要有两部分组成，一部分是杂质稀土离子的上转换发光，一部分是 Yb³⁺ 间的合作发光。在生长 Yb:YAG 晶体时，Yb₂O₃ 的使用不可避免地引入其他的稀土离子，Yb³⁺ 与这些稀土离子间产生能量传递，这些处于激发态的稀土离子又通过激发态吸收、多声

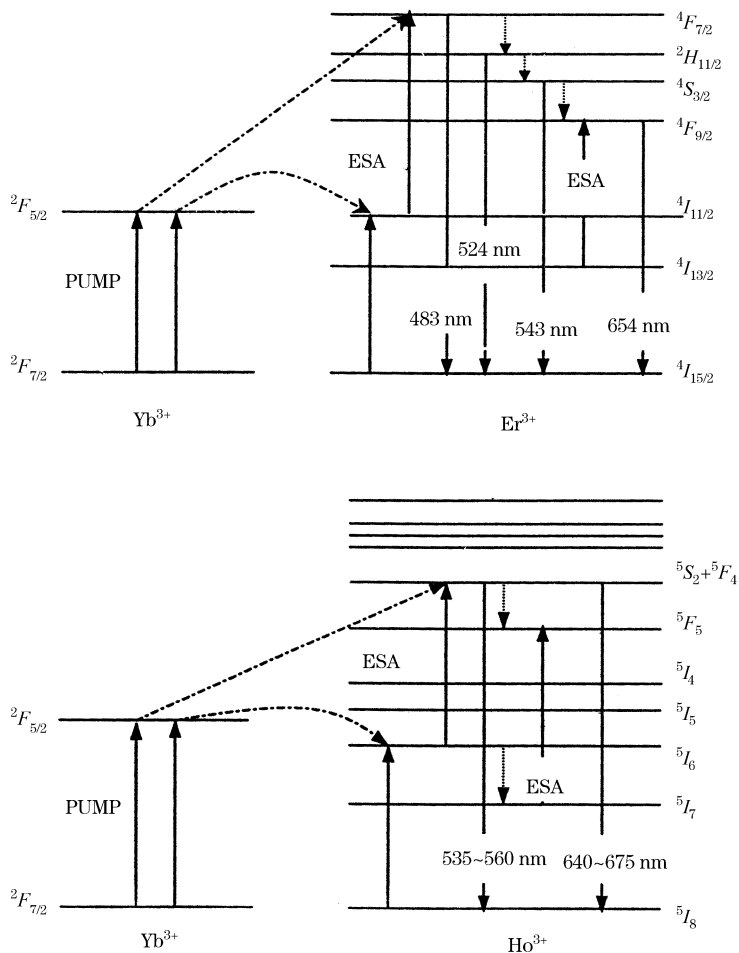


Fig. 3 Schematic representation of up-conversion by energy transfer from Yb³⁺ to Er³⁺ and Ho³⁺

子弛豫和辐射跃迁等过程产生上转换发光。即使这些杂质离子的含量非常微小,但通过 Yb^{3+} 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 10^5 倍^[11],所以非常低的含量也表现出较强的可见发光。我们采用等离子发射光谱法测量了这些稀土杂质的含量,结果表明 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 晶体中主要的杂质稀土离子是 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 。这两种稀土离子都有非常丰富的 Stark 能级,存在有效的上转换发光, Yb^{3+} 与 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 之间的上转换发光机制如图 3 所示。 Yb^{3+} 的 ${}^2F_{5/2}$ 能级与 ${}^2F_{7/2}$ 能级间隔与 Er^{3+} 的 ${}^4I_{11/2}$ 与 ${}^4I_{15/2}$ 间的能级间隔基本相同, Yb^{3+} 吸收能量后,将能量转移给 Er^{3+} 的 ${}^4I_{11/2}$ 能级, ${}^4I_{11/2}$ 能级具有相对较长的荧光寿命,使 ${}^4I_{11/2}$ 能级上的粒子产生明显的上转换现象,它们又通过激发态吸收,多声子弛豫和辐射跃迁等过程从而产生 483, 524, 543 nm 以及 654 nm 左右的发射。同样 Yb^{3+} 也可以将吸收的能量通过非共振能量转移(发射最大声子 1580 cm^{-1})传递给 Ho^{3+} 的 5I_6 能级, 5I_6 能级上粒子又通过一系列过程而产生 535~560 nm 附近的绿色发光带和 640~675 nm 附近的红色发光带。从 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 的上转换发光可见,它们的主发光带主要在 540 和 650 nm 左右,而对应 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 晶体可见发光谱中较宽的蓝色发光带(450~520 nm)应归于 Yb^{3+} 间的合作发光。

合作发光的过程如图 4 所示,它是 Yb^{3+} 间的电多级相互作用所导致的,是上转换机理中的一种。由于 Yb^{3+} 外较少的电子屏蔽, Yb^{3+} 间极易产生相互作用,在两个 Yb^{3+} 间,能量通过库仑相互作用而发生转移,结果激活能就从一个离子转移到另一个离子。相互作用的两个激发态 Yb^{3+} 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^{3+} 的红外发射谱的自卷积来模拟

$$I_{\text{CL}}(E) = \int I_{\text{IR}}(E')I_{\text{IR}}(E - E')dE' \quad (1)$$

I_{CL} , I_{IR} 分别代表可见发射谱和红外发射谱,计算的可见发射谱及测得的 450~520 nm 波段的可见发射谱如图 5 所示。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^{3+} 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。

改变激发光的泵浦强度,合作发光的强度也会随之改变。合作发光 498 nm 的荧光强度随激发功率的变化如图 6

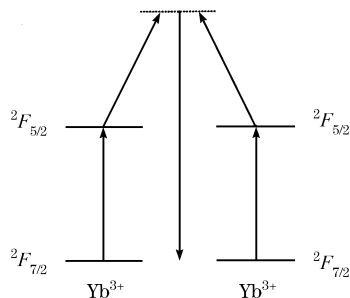


Fig. 4 The schematic diagram of cooperative luminescence process between Yb^{3+}

所示,正如对其他 Yb^{3+} 成对离子合作发光研究所发现的^[12],合作发光强度与泵浦功率间有个二次方的依赖关系,图中所测结果直线斜率是 1.75,基本上是二次方,略微的偏离可能是因为其他稀土离子上转换发光的影响。图 7 是合作发光强

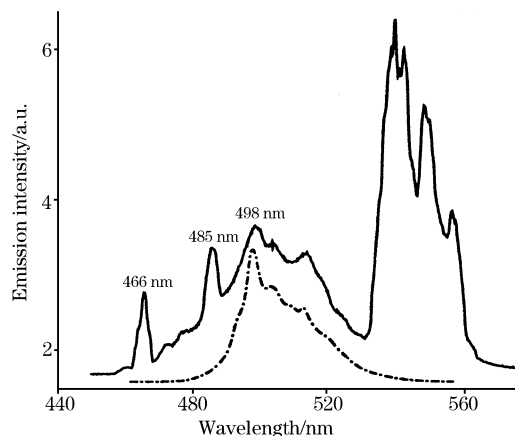


Fig. 5 Cooperative luminescence spectrum (continuous line) and self-convolution of the infrared emission spectrum (dotted line) of $\text{Yb}:\text{YAG}$

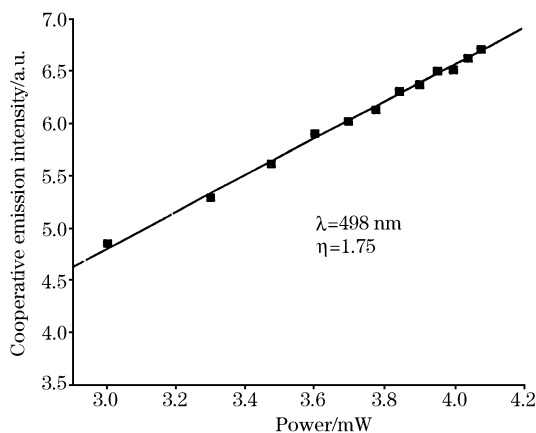


Fig. 6 Dependence of the intensity of cooperative luminescence on the excitation power

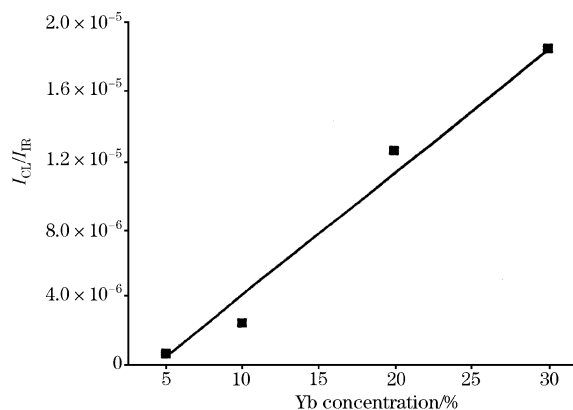


Fig. 7 Dependence of the ratio of intensity of cooperative luminescence to infrared emission on Yb concentration

度与红外发光强度比值随 Yb^{3+} 掺杂浓度的变化。随 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加,合作发光强度与红外发光强度的比值逐渐增大,表明合作发光作用越来越强,同样上转换发光作用也越来越大。说明合作发光的强弱是与 Yb^{3+} 间的距离直接相关的,随 Yb^{3+} 在 YAG 晶体中掺杂含量的提高,离子间距减少,合作发光增强。在我们做的激发 Yb:FAP 和 $\text{Yb:C}_3\text{S}_2\text{-FAP}$ 晶体的实验中就没有观察到合作发光,主要归因于 Yb^{3+} 在其中的掺杂含量太低,分别只有 0.25 at% 和 0.15 at%, 这样 Yb^{3+} 离子间距较大,不易产生合作发光。但并不是所有掺 Yb^{3+} 的基质都是如此。研究发现,在 $\text{Yb}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_3$ 中即使在较低的掺杂下也可以观察到合作发光,但在高浓度的 $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 中却不能观察到合作发光,这也与基质的共价性有关。在共价性基质中,稀土离子的 $4f$ 轨道有较大的空间扩展,从而产生较强的电子-声子耦合作用。共价性越

强,这种作用越强,而 LiYF_4 是离子性的^[11]。所以 Yb^{3+} 间的合作发光不仅与 Yb^{3+} 间距有关,还与所掺杂的基质材料的共价性有关。

3 结 论

采用 940 nm 的半导体激光器泵浦,测定了 Yb:YAG 晶体在不同温度下的红外荧光光谱,同时观察到了 Yb:YAG 晶体的合作发光现象,而且 Yb^{3+} 掺杂浓度越大,合作发光越强,分析认为 Yb:YAG 晶体强的合作发光是由于 Yb^{3+} 的 $4f^{13}$ 电子易于与近邻离子发生相互作用以及 YAG 基质较强的共价性所引起的。

参 考 文 献

- [1] Krupke W F, Opin Curr. Solid State Mater. Sci., 1999, 4: 197.
- [2] Honea E C, Beach R J, Mitchell S C, et al. Opt. Lett., 2000, 25: 805.
- [3] Sumida D S, Bruesselbach H, Byren R W, et al. Pro. SPIE, 1998, 3265: 100.
- [4] Fan T Y, Klunk S, Henein G. Opt. Lett., 1993, 18(6): 423.
- [5] Eiichiro Nakazawa, Shigeo Shionoya. Phys. Rev. Lett., 1970, 25(25): 1710.
- [6] Magne S, Ouerdane Y, Druetta M, et al. Opt. Commun., 1994, 111: 310.
- [7] Goldner Ph, Pellé F, Auzel F. Journal of Luminescence, 1997, 72-74: 901.
- [8] TU Zhao-yang, LI Jian-fu, ZHU Zhao-jie, LIN Jian-ming(涂朝阳,李坚富,朱昭捷,林建明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 438.
- [9] Ellens A, Andre H, Heerd M L H ter, et al. Journal of Luminescence, 1996, 66-67: 240.
- [10] Malinowski M, Kaczkan M, Piramidowicz R, et al. Journal of Luminescence, 2001, 94-95: 29.
- [11] Wegh R T, Meijerink A. Chemical Physics Letters, 1995, 246: 495.
- [12] Montoya E, Espeso O, Bausá L E. Journal of Luminescence, 2000, 87-89: 1036.

Cooperative Luminescence in Yb:YAG Crystals

MAO Yan-li¹, DING Fei¹, WANG Chang-shun¹, DENG Pei-zhen², GAN Fu-xi²

1. College of Physics and Information Optoelectronics, Henan University, Kaifeng 475001, China

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

Abstract Cooperative luminescence phenomenon of Yb:YAG crystals was studied. Up-converted blue luminescence was obviously observed in Yb:YAG under excitation in the near-infrared region with a wavelength 940 nm. Experimental evidence was provided by the fact that the intensity of 498 nm luminescence shows a quadratic dependence on excitation power, and the intensity of blue luminescence increased with the increase in Yb ion concentration. It is concluded that this luminescence is due to a cooperative process resulting from a strong interaction of Yb ions. The cooperative luminescence is possibly assigned to the strong interaction of $4f^{13}$ electrons and neighboring Yb^{3+} ions in a covalent host lattice such as YAG. Theoretical cooperative luminescence spectrum was calculated.

Keywords Cooperative luminescence; Yb:YAG crystals; Up-converted luminescence

(Received Sep. 18, 2004; accepted Dec. 26, 2004)