Er³⁺/Yb³⁺共掺 Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂晶体的上转换发光*

罗建乔¹²) 孙敦陆¹) 张庆礼¹) 刘文鹏¹²) 谷长江¹) 吴路生¹) 殷绍唐¹;

1 (中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)
 2 ()中国科学院研究生院,北京 100049)
 (2008 年 5 月 27 日收到 2008 年 6 月 10 日收到修改稿)

研究了提拉法生长的 E^{3+}/Yb^{3+} : $Cd_3 Se_2 Ga_3 O_{12}$ 和 E^{3+} : $Cd_3 Se_2 Ga_3 O_{12}$ 晶体在室温下 320—1700 nm 范围的吸收光 谱和 500—750 nm 范围内的上转换荧光谱 同时对其上转换荧光的可能发生机制、途径以及上转换过程可能对 Er^{3+} 的 2.8 µm 波段激光振荡产生的影响进行了分析和讨论.结果表明 :Yb³⁺ 的敏化显著地增强了晶体在 966 nm 附近的 吸收能力 ,大幅度加宽了晶体在该处的吸收带宽.在 940 nm 激光的激发下 , Er^{3+}/Yb^{3+} : $Cd_3 Se_2 Ga_3 O_{12}$ 中的上转换荧 光强度明显强于 Er^{3+} : $Cd_3 Se_2 Ga_3 O_{12}$ 中的上转换荧光强度 ,表明 Yb³⁺ 与 Er^{3+} 之间存在高效率的能量传递 ,其主要上 转换机制可能为 Yb³⁺- Er^{3+} : Er^{3+} : Er^{3+} : Er^{3+} : Er^{3+} : Er^{3+} : Er^{3+} :

关键词:光致发光,上转换,Er³⁺:Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂晶体,Er³⁺/Yb³⁺:Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂晶体 PACC:4270,3250,3320K,4210K

1.引 言

钆钪镓石榴石 Gd, Sc₂Ga, O₁₂(GSGG)是重要的激 光基质材料,具有大的晶格常数,有利于 Cr³⁺ 等离 子在其中的可调谐运转.同时,GSGG易于实现平 界面生长,可以生长出无应力及杂质核心的晶体, 具有优良的热性能和稳定的物化特性[1] 据报道, Cr Nd :GSGG^[2]具有比 Nd :YAG 强得多的抗辐射性 能.随着 Sc, O, 价格较大幅度的下降,国内外对掺杂 不同激活离子 GSGG 晶体的特性研究又逐渐兴 起^[3-5]. Er³⁺ 具有丰富的能级结构 掺 Er³⁺ 的激光材 料能够输出多种不同的激光波长 在光通信、激光医 疗等领域有着重要的应用.同时 ,Er³⁺ 在可见光波段 有重要的蓝、绿、黄和红光发射 其在海底通信、高密 度信息存储以及激光显示等领域有着广阔的应用前 景.国内外对掺 Er³⁺ 激光材料的上转换效应进行了 广泛的研究报道^[6-16] 但研究主要集中在对 Er³⁺ 掺 杂的玻璃材料上,而对晶体材料的研究报道不多,目 前作者尚未见到关于 Er³⁺和 Yb³⁺共同掺杂的 GSGG 晶体材料上转换荧光的报道.

Er³⁺ 掺杂的 GSGG 是获得 2.7—3 μm 激光的重

要激光材料^[17].但其在 966 nm 附近的吸收窄而弱, 这一方面限制了 Er:GSGG 对激光二极管(LD)抽运 光的吸收效率,同时又提高了对 LD 抽运源的温控 要求.我们最近发现,通过 Yb³⁺的敏化可大幅度提 高晶体在 966 nm 附近的吸收效率,且吸收带半高全 宽增加了约 50 nm,易于制成 LD 抽运的小型化、高 效率的薄片激光器,从而有利于改善热畸变以提高 输出光束质量,同时降低了对 LD 的温控要求,目前 作者尚未见到这方面的工作报道.认识 Er³⁺ 掺杂以 及 Er³⁺,Yb³⁺ 共掺杂 GSGG 晶体中的光跃迁过程是 进一步研究其激光性能的重要工作,本文对 Er³⁺ 掺 杂浓度为 35%的 Er³⁺:GSGG 晶体和经 Yb³⁺ 敏化处 理后该晶体的吸收特性以及上转换荧光特性进行了 研究,并对晶体中可能的上转换发光机制和途径进 行了讨论.

2. 实 验

 Er^{3+}/Yb^{3+} :GSGG 晶体由提拉法沿 111 方向生 长而成. 晶体生长所用原料由光谱纯的 Gd₂O₃, Ga₂O₃, Sc₂O₃, Er₂O₃和 Yb₂O₃按照化学式 Gd_{x1-x-y})Er_{3x}Yb_{3y}Sc₂Ga₃O₁₂(x = 0.35, y = 0.15)配

^{*}国家自然科学基金(批准号 50772112)资助的课题.

[†] E-mail:shtyin@aiofm.ac.cn

制、煅烧而成.将生长出的晶体退火后沿垂直于 收光 111 轴的方向切割出盘片,加工成 2.5 mm 厚薄 1530 片并双 面 抛 光.用 PERKIN-ELMER-LANBDA 900 中; UV/VIS/NIR型分光光度计测量了其 320—1700 nm 对应 的吸收光谱.上转换荧光实验中采用德国生产的 4_{S32}

LIMO 940 nm 半导体激光器作激发光源,经透镜聚 焦后照射在样品上,上转换荧光采用美国海洋光学 公司的 USB2000 型高灵敏度光谱仪采集,所有测试 均在室温下进行。

3. 结果及讨论

3.1. 吸收光谱

Er³⁺ :CSGG 和 Er³⁺ /Yb³⁺ :CSGG 的吸收光谱如 图 1 所示 ,扫描范围为 320—1700 nm.光谱中每一个 吸收峰值均由 Er³⁺ 或 Yb³⁺ 的激发态能级标示,在吸 收光谱中,381,488,524,543,654,790,966,1473和 1530 nm 附近均出现了明显的吸收峰.上述吸收峰 中 381 488 524 543 654 和 790 nm 处的吸收峰分别 对应于 Er^{3+} 从基态⁴ $I_{15/2}$ 到激发态⁴ $G_{11/2}$, ⁴ $F_{7/2}$, ² $H_{11/2}$, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2}和⁴I_{9/2}的跃迁, 而 1473 和 1530 nm 附近强而 宽的吸收峰均对应于 Er³⁺ 从基态⁴I15/2 到激发态⁴I13/2 的跃迁,值得注意的是,Er³⁺/Yb³⁺:GSGG 晶体在 966 nm附近的吸收峰比 Er³⁺ :GSGG 晶体在该处的 吸收峰宽得多 其半高全宽达 60 nm ,且 966 nm 处 的吸收系数由 Er³⁺:GSGG 中的 8.72 cm⁻¹ 增加至 Er^{3+}/Yb^{3+} :GSGG中的 12.95 cm⁻¹,这主要是由于 $Yb^{3+} b^2 F_{7/2} - F_{5/2} b 吸收引起. 可见掺入 Yb^{3+} 后克$ 服了 Er³⁺ 在该波段处吸收较弱的缺点 同时有利于 抽运源的灵活选择,不需要特殊的温度控制就可以 实现晶体吸收带与半导体激光器发射带的匹配 极 大地提高了晶体对抽运光的吸收效率.





3.2. 上转换光谱及机理分析

两种晶体在 940 nm 激光激发下的上转换荧光 发射谱如图 2 所示.对于 Er³⁺/Yb³⁺ :GSGG 晶体,在 556.85 nm 附近有一个发射带,来自于 Er³⁺的⁴S_{3/2}— ⁴*I*_{15/2}的绿色上转换跃迁,在 643.14 *6*67.44 和 677.97 nm 处有三个发射峰,均来自于 Er³⁺的⁴*F*_{9/2}—⁴*I*_{15/2} 的红色跃迁发射,主发射带在 677.97 nm 处,红绿 两发射带的主发射峰强度基本相当,绿光稍微强 于红光.在相同条件下, Er^{3+} 掺杂浓度为35%的 Er^{3+} :CSGG的红绿两发射带的上转换荧光强度比 Er^{3+}/Yb^{3+} :CSGG要小1—2个数量级.这主要是由 于Yb³⁺的² $F_{7/2}$ 态与² $F_{5/2}$ 态的能量间隔和 Er^{3+} 的⁴ $I_{15/2}$ 态与⁴ $I_{11/2}$ 态的能量间隔比较匹配,导致两种离子之 间存在强烈的共振能量传递,Yb³⁺能够高效率地把 所吸收的能量传递给 Er^{3+} ,大幅度提高了上转换发



图 2 Er³⁺ /Yb³⁺ :GSGG 和 Er³⁺ :GSGG 晶体在 940 nm 激光激发 下的上转换荧光谱

已有研究表明,上转换发光峰强度 *I*["]与红外激发功率 *P*_{IR}之间的关系可表示为

$$I_{\rm up} \propto P_{\rm IR}^n$$
, (1)

式中 n 为激发一个上转换光子所需要吸收的激发 光子数.对(1)式取对数可得

$$\log I_{\rm up} = n \log P_{\rm IR} + A , \qquad (2)$$

式中 A 为常数.图 3 给出了 Er³⁺/Yb³⁺:GSGG 和 Er³⁺:GSGG 晶体中红绿荧光峰强度与激发功率分别 取对数后的曲线.从图 3 可以看出 随着激发功率的 增加,上转换发光显著增强.对于 Er³⁺/Yb³⁺:GSGG, 上转换绿光和红光的 n 值分别为 1.45 和 1.38,而 对于 Er³⁺:GSGG,上转换绿光和红光的 n 值分别为 2.08 和 1.91 表明两种晶体中的绿光和红光上转换 发射均为双光子吸收过程^[13].相对于 Er³⁺:GSGG, Er³⁺/Yb³⁺:GSGG 晶体中上转换荧光曲线的斜率更 加接近于 1.由文献[18,19]可知,这是由于随着激 发功率的增加,上转换过程逐渐起主导作用所造 成的.

基于以上结果,结合 Yb³⁺和 Er³⁺的能级图,我 们对 Er³⁺的上转换发光机制进行了讨论.图4为 940 nm 的激光抽运下 Er³⁺可能的上转换发光及 Yb³⁺—Er³⁺能量传递(ET)示意图,在940 nm 的激光 抽运下,对于绿光上转换,首先发生如下基态吸收 (GSA)过程:

> ${}^{2}F_{7/2}(\text{ Yb}^{3+}) + hx(940 \text{ nm}) - {}^{2}F_{5/2}(\text{ Yb}^{3+}),$ ${}^{4}I_{15/2}(\text{ Er}^{3+}) + hx(940 \text{ nm}) - {}^{4}I_{11/2}(\text{ Er}^{3+}).$



图 3 Er³⁺ :GSGG 和 Er³⁺/Yb³⁺ :GSGG 晶体中上转换发光强度 与激发功率的关系 (a)Er³⁺ :GSGG (b)Er³⁺/Yb³⁺ :GSGG

由于 Er³⁺本身在 940 nm 处的吸收截面比 Yb³⁺小得 多 因此主要以 Yb³⁺基态吸收为主.然后 Yb³⁺通过 能量传递(ET1)过程

 ${}^{2}F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^{4}I_{15/2}(Er^{3+}) - {}^{2}F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^{4}I_{11/2}(Er^{3+}),$ 将 Er^{3+} 激发至激发态 ${}^{4}I_{11/2}$.处于 ${}^{4}I_{11/2}$ 的部分 Er^{3+} 可通 过如下过程被进一步激发到 ${}^{4}F_{7/2}$ 能级:相邻 Er^{3+} 的 交叉弛豫(CR2)

 ${}^{4}I_{11/2}(Er^{3+}) + {}^{4}I_{11/2}(Er^{3+}) - {}^{4}F_{7/2}(Er^{3+}) + {}^{4}I_{15/2}(Er^{3+});$ Yb³⁺ 与 Er³⁺ 间的进一步能量传递(ET3)

⁴ $I_{11/2}$ (Er³⁺) + ² $F_{5/2}$ (Yb³⁺)— ⁴ $F_{7/2}$ (Er³⁺) + ² $F_{7/2}$ (Yb³⁺); Er³⁺间的合作上转换

 ${}^{4}I_{11/2}(\text{ Er}^{3+}) + {}^{4}I_{11/2}(\text{ Er}^{3+}) + {}^{4}I_{15/2}(\text{ Er}^{3+}) - {}^{4}I_{15/2}(\text{ Er}^{3+}) + {}^{4}I_{15/2}(\text{ Er}^{3+}) + {}^{4}F_{7/2}(\text{ Er}^{3+}).$

而后 Er^{3+} 的 ${}^{4}F_{7/2}$ 能级上的粒子通过无辐射跃迁到 ${}^{4}S_{3/2}$ 能级上而产生 556.85 nm 附近的绿色上转换发射.

对于 677.97 nm 附近的红色上转换荧光,存在 如下可能的发光机制(1)处于⁴*I*_{11/2}能级上的部分 Er³⁺通过无辐射跃迁至⁴*I*_{13/2},而后处于⁴*I*_{13/2}的 Er³⁺通 过与 Yb³⁺间进一步能量传递(ET2)

⁴ $I_{13/2}$ (Er³⁺)+² $F_{5/2}$ (Yb³⁺)—⁴ $F_{9/2}$ (Er³⁺)+² $F_{7/2}$ (Yb³⁺), 与相邻 Er³⁺交叉弛豫(CR1)

 ${}^{4}I_{1_{3/2}}(Er^{3+}) + {}^{4}I_{1_{1/2}}(Er^{3+}) - {}^{4}F_{9/2}(Er^{3+}) + {}^{4}I_{1_{5/2}}(Er^{3+})$ 跃迁至 ${}^{4}F_{9/2}$,然后产生 ${}^{4}F_{9/2} - {}^{4}I_{1_{5/2}}$ 的辐射跃迁发





图 4 Er³⁺ /Yb³⁺ :GSGG 在 940 nm 激光抽运下可能的上转换发 光示意图

射出 677.97 mm附近的红光.(2)可能存在 Er^{3+} 的 ${}^{4}S_{3/2}$ 能级向 ${}^{4}F_{9/2}$ 的无辐射弛豫,进而产生向 ${}^{4}I_{15/2}$ 的辐 射跃迁.经分析认为,940 nm 激光激发的高掺杂 Er^{3+}/Yb^{3+} :GSGG 晶体中,主要的上转换发光途径为 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 以及相邻 Er^{3+} 之间的能量传递.

参考图 4 所示 Er³⁺/Yb³⁺ :GSGG 的上转换发光 机制、能量匹配与抽运功率的依赖关系以及两种晶 体中上转换强度的区别,对于 Er³⁺ :GSGG 晶体,我 们认为在 940 nm 激光抽运下,其主要的上转换机制 为相邻 Er³⁺之间的能量传递.

 ${}^{4}I_{11/2}$ 和 ${}^{4}I_{13/2}$ 分别为 Er^{3+} 的 2.8 μm 左右激光发射 的上能级和终态能级.一方面,上转换过程 ${}^{4}I_{13/2}$ + ${}^{4}I_{13/2}$ — ${}^{4}I_{15/2}$ + ${}^{4}I_{9/2}$ 会抽空 ${}^{4}I_{13/2}$ 上的粒子,增加能级 ⁴*I*_{11/2}上的粒子数,有利于该波段激光发射.同时 CR1,CR2 以及 ET3 等上转换过程又会造成能级⁴*I*_{11/2} 上粒子数的减少,这将对 Er³⁺的 2.8 μm 波段激光发 射造成不利的影响.

4.结 论

研究了提拉法生长的 Er³⁺/Yb³⁺:GSGG 和 Er³⁺:CSGG 晶体的吸收光谱.对吸收光谱分析发现, Yb^{3+} 的掺入在很大程度上增强了晶体在 966 nm 附 近的光吸收能力,吸收峰的半高全宽增加了约50 nm ,有利于 940—970 nm 波段 LD 对晶体的抽运 ,降 低了对抽运源的温控要求,在 940 nm 激光激发时, Er³⁺/Yb³⁺:GSGG 晶体中观测到了强的 556.85 和 677.97 nm 附近的绿色和红色上转换荧光 ,而在同等 条件下,Er³⁺:GSGG 晶体的上转换荧光强度要小 1-2个数量级.这表明 Yb³⁺ 对 Er³⁺ 的敏化是切实有 效的 它们之间存在高效率的能量传递过程 激发功 率和上转换发光强度的关系表明.在 940 nm 激光激 发下 两种晶体中的上转换过程均为双光子吸收过 程.从能级结构出发,对晶体可能的上转换机制和途 径进行了分析 发现在高掺杂的情况下两晶体中上 转换的主要机制可能是相邻离子间的能量传递过 程 部分上转换过程可能对 Er³⁺ 的 2.8 µm 激光发射 造成不利的影响.因此 探寻合适的掺杂浓度或者寻 找其他的敏化离子,对于增强晶体的上转换发光效 率以研制出实用的上转换激光器或者抑制某些上转 换过程以增强 2.8 µm 激光发射均具有重要的意义. 进一步的工作正在进行中.

感谢本所张玉钧研究员和王志刚、肖雪、刘志明等同事 在上转换荧光谱测试中给予的帮助.

- [1] Zhang Q L, Shao S F, Su J, Sun D L, Gu C J, Huang M F, Li W M, Wang Z B, Zhang X, Yin S T 2005 Chin. J. Quantum Electron. 22 559 (in Chinese)[张庆礼、邵淑芳、苏 静、孙敦 陆、谷长江、黄明芳、李为民、王召兵、张 霞、殷绍唐 2005 量 子电子学报 22 559]
- [2] Zharikov E V , Kuratev I I , Laptev V V , Naselskii S P , Ryabov A I , Toropkin G N , Shestakov A V , Shcherbakov I A 1984 Bull. Acad. Sci. USSR : Phys. Ser. 48 103
- [3] Sun D L, Zhang Q L, Wang Z B, Su J, Zhang X, Shao S F, Gu C J, Wang A H, Jiang H H, Yin S T 2005 Chin. J. Quantum Electron. 22 570 (in Chinese)[孙敦陆、张庆礼、王召兵、苏静、张 霞、邵淑芳、谷长江、王爱华、江海河、殷绍唐 2005 量子电子学报 22 570]
- [4] Lupei V , Lupei A , Gheorghe C , Ikesue A 2008 J. Lumin. 128 885
- [5] Luo J Q , Wu L S , Ma M J , Wang J G 2007 Chin . J. Lasers 34

191 (in Chinese)[罗建乔、吴路生、马明俊、王继光 2007 中国 激光 34 191]

- [6] Cantelar E , Cussó F 2003 J. Lumin . 101–103 525
- [7] Xu S Q, Wang G N, Zhang J J, Dai S X, Hu L L, Jiang Z H 2004 Acta Phys. Sin. 53 1840 (in Chinese)[徐时清、汪国年、张军杰、戴世勋、胡丽丽、姜中宏 2004 物理学报 53 1840]
- [8] Yu Y, Lü S C, Zhou B B, Xin X S 2006 Acta Phys. Sin. 55 4332
 (in Chinese)[俞 莹、吕树臣、周百斌、辛显双 2006 物理学报 55 4332]
- [9] Ding Q L, Xiao S G, Zhang X H, Xia Y Q, Liu Z W 2006 Acta Phys. Sin. 55 5140 (in Chinese)[丁庆磊、肖思国、张向华、夏 艳琴、刘政威 2006 物理学报 55 5140]
- [10] Yang Z M, Zhang Q Y, Liu Y H, Jiang Z H 2005 Acta Phys. Sin.
 54 2013 (in Chinese) [杨中民、张勤远、刘粤惠、姜中宏 2005 物理学报 54 2013]

- [11] Wen L, Zhang LY, Yang JH, Wang GN, Chen W, Hu LL 2006 Acta Phys. Sin. 55 1486 (in Chinese)[温 磊、张丽艳、杨建 虎、汪国年、陈 伟、胡丽丽 2006 物理学报 55 1486]
- [12] Yang H G , Dai Z W , Zu N N 2007 Chin . Phys. 16 1650
- [13] Su F N , Deng Z D 2006 Chin . Phys . 15 1096
- [14] Li T , Zhang Q Y , Jiang Z H 2007 Chin . Phys. 16 1155
- [15] Xu S Q , Fang D W , Zhang Z X , Zhao S L , Zhang L Y 2005 Chin . Phys. 14 2246
- [16] Battisha I K 2007 J. Non-Cryst. Solids 353 1748
- [17] Stoneman R C , Esterowitz L 1992 Opt . Lett . 17 816
- [18] Suyver J F, Aebischer A, García-Revilla S, Gerner P, Güdel H U 2005 Phys. Rev. B 71 125123
- [19] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, Güdel H U 2000 Phys. Rev. B 61 3337

Up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺-codoped Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ laser crystals *

Luo Jian-Qiao^{1,2}) Sun Dun-Lu¹) Zhang Qing-Li¹) Liu Wen-Peng^{1,2})

Gu Chang-Jiang¹) Wu Lu-Sheng¹) Yin Shao-Tang¹[†]

1 X Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China)

2 J Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

(Received 27 May 2008; revised manuscript received 10 June 2008)

Abstract

 Er^{3+}/Yb^{3+} :Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ and Er^{3+} :Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ crystals have been grown by Czochralski method. The absorption spectra from 320 to 1700 nm and the up-conversion fluorescence spectra from 500 to 750 nm of them were investigated at room temperature, respectively. The possible up-conversion luminescence mechanisms in Er^{3+}/Yb^{3+} -codoped crystals and their influences on the 2.8 μ m laser emission were discussed. Experimental results show that the absorption of Er^{3+} :Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ around 966 nm and its bandwidth are remarkably increased by Yb³⁺ sensitizing. Under 940 nm excitation, the up-conversion luminescence intensity of Er^{3+}/Yb^{3+} :Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ is much stronger than that of Er^{3+} :Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂. It demonstrates that there exist effective energy transfer processes between Yb³⁺ and Er^{3+} , and the dominant mechanism of up-conversion may be the energy transfer processes of Yb³⁺ -Er³⁺ and Er^{3+} .

Keywords : photoluminescence , up-conversion , $\rm Er^{3+}$:Gd_3 Sc_2 Ga_3 O_{12} , $\rm Er^{3+}$ /Yb^{3+} :Gd_3 Sc_2 Ga_3 O_{12} PACC : 4270 , 3250 , 3320K , 4210K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50772112).

[†] E-mail : shtyin@aiofm.ac.cn