

# YAG : Er<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 激光晶体的光谱特性\*

于亚勤 王庆元 张思远

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

## Spectral properties of YAG : Er, Ce laser crystals

Yu Yaqin, Wang Qingyuan, Zhang Siyuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

**Abstract** We report in this paper the spectral properties of YAG double doped with Er<sup>3+</sup> (2 at %), Ce<sup>3+</sup> (0.3 at %) (YAG : Er, Ce) laser crystals grown by Czochralski technique. The absorption and emission spectra have been measured at room temperature. By using absorption spectra and Judd-Ofelt theory the experimental oscillator strengths were calculated and discussed as well.

**Key words** double-doped with Er<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>, YAG : Er, Ce laser crystal, spectroscopy, oscillator strength

本文采用在 YAG 晶体中共掺铒铈离子, 利用 Ce<sup>3+</sup> 离子具有  $f-d$  宽带吸收跃迁, 提高 Er<sup>3+</sup> 离子对泵浦能量的吸收, 以降低 YAG : Er, Ce 晶体的激光阈值。并测定了晶体在室温下的吸收光谱和荧光光谱。讨论了 YAG : Er<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 晶体的光谱特性。用 Judd-Ofelt 理论计算了晶体中 Er<sup>3+</sup> 离子振子强度, 并与单掺铒离子 YAG : Er<sup>3+</sup> 晶体中的数值进行了比较。

## 1 实 验

1. 提拉法(Czochralski technique)生长 YAG : Er<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 晶体。

2. 用 UV-365 型分光光度计记录了 YAG : Er, Ce 晶体片在 200~2500 nm 波段的吸收光谱。

3. 用氩离子激光(480 nm)激发, 在 WDS-3 型 0.3 m 光栅单色仪上, 用 PbS 光电池接收, 测定了 0.8~3 μm 附近的荧光光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

Er<sup>3+</sup> 离子 4f<sup>n</sup> 组态能级间电偶跃迁是严格禁戒的, 在 YAG 晶体中受到晶场库伦力的作

\* 国家自然科学基金资助课题。

用,使禁戒部分解除,能级间的跃迁成为可能。图 1 给出了室温下 200~2500 nm 范围的 YAG : Er<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 和 YAG : Er<sup>3+</sup> 晶体片吸收光谱。从紫外 213 nm 到近红外 1500 nm, Er<sup>3+</sup> 离子从基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 到上能级 <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 跃迁吸收谱线全部可以观察到,特别是 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 谱项, 2J + 1 谱项劈裂得很清晰,反应了相应多重态的跃迁,似乎是子能级波函数之间交叠很小,表明在 YAG 晶格中稀土离子偏离对称中心较大。

在 YAG : Er<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 晶体中, Ce<sup>3+</sup> 离子取代 Y<sup>3+</sup> 的格位,在多面体中具有 D<sub>2</sub> 对称,吸收峰是 4f 到 5d 的跃迁。吸收谱(见图 1)中 Ce<sup>3+</sup> 的两个很强的吸收带峰值分别是 340nm 和 455 nm, 455 nm 为最强吸收峰。

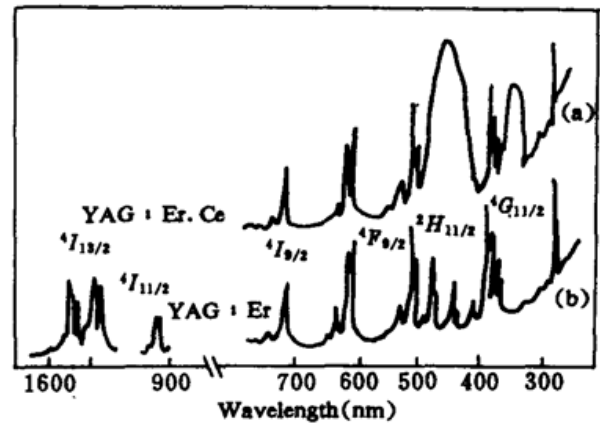


Fig. 1 Absorption spectra of YAG : Er, Ce (a) and YAG : Er (b) crystals at room temperature

Table 1 Oscillator strengths of Er<sup>3+</sup> in YAG : Er, Ce and YAG : Er crystals

Transition	Spectral interval (cm <sup>-1</sup> )	Oscillator YAG : Er, Ce <i>P<sub>exp</sub></i>	Strength <i>P<sub>exp</sub></i>	YAG : Er * × 10 <sup>6</sup> <i>P<sub>cal</sub></i>
( <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> P) <sub>3/2</sub> <sup>4</sup> L <sub>11/2</sub> <sup>4</sup> D <sub>7/2</sub> <sup>4</sup> D <sub>5/2</sub>	38023 4000 ~ 34482	7.9	7.29	7.09
( <sup>2</sup> D, <sup>4</sup> F) <sub>3/2</sub>	29411 31250 ~ 27174	15.6	2.0	2.6
<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> , <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	26441 27174 ~ 25773	5.6	3.97	4.02
( <sup>2</sup> G, <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> H) <sub>9/2</sub>	24716 25126 ~ 24390	0.96	0.47	0.50
<sup>4</sup> F <sub>5/2,7/2</sub>	21978 24390 ~ 19960	61.1	1.6	1.9
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	19230 19960 ~ 17857	3.7	2.4	2.3
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	14530 16129 ~ 14492	2.2	1.7	2.15
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	12159 12821 ~ 12195	1.0	0.50	0.44

\*Reference[3]

Ce<sup>3+</sup> 离子的电子构型为 4f, 只有一个电子, 最低的激发态是 5d. 5d 到 4f 能级间具有较大的能量间隙, Ce<sup>3+</sup> 离子的吸收带是来自于 4f (<sup>2</sup>F<sub>5/2,7/2</sub>) 到 5d 电偶极允许跃迁。可见共掺铈所产生的近紫外宽带吸收对提高泵浦能量的利用是有益的。

用 Er<sup>3+</sup> 离子吸收光谱支项, 根据 Judd-Ofelt 理论, 利用下列公式计算出 YAG : Er, Ce 晶体中 Er<sup>3+</sup> 的实验振子强度:

$$P_{ex} = 4.318 \times 10^{-9} \int \epsilon(\delta) d\delta \quad (1)$$

式中  $\epsilon$  为克分子消光系数,  $\delta$  为波数。计算结果列在表 1 中。表 1 还给出了 YAG : Er 晶体中

Er<sup>3+</sup> 离子的实验振子强度和计算振子强度。从表 1 可见,由于 Ce<sup>3+</sup> 离子吸收的叠加效应,会大大加强在近紫外区的吸收。在 YAG : Er<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 晶体中由于 Ce<sup>3+</sup> 离子 *f-d* 宽带吸收,可能会达到降低激光阈值和提高激光效率的作用。

### 2.2 荧光光谱

室温下测定了 YAG : Er<sup>3+</sup> 激光晶体中 Er<sup>3+</sup> 离子在 0.8~3.0 μm 波段内各谱项跃迁的荧光光谱。图 2 示出了四组较完整的荧光光谱图。图 2(a)为 YAG : Er<sup>3+</sup> 晶体中 Er<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 谱项跃迁在 0.80~0.85 μm 波段内和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 谱项跃迁在 0.85~0.90 μm 波段内的荧光光谱。图 2(b)是 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 谱项跃迁在 0.95~1.05 μm 波段内的荧光光谱。图 2(c)是 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 谱项跃迁在 2.60~3.0 μm 波段内的荧光光谱。各谱项跃迁发射光谱的峰值位置列于表 2。表 2 中记有 \* 号的波长为激光发射波长。此数据是多次测量结果的平均值。

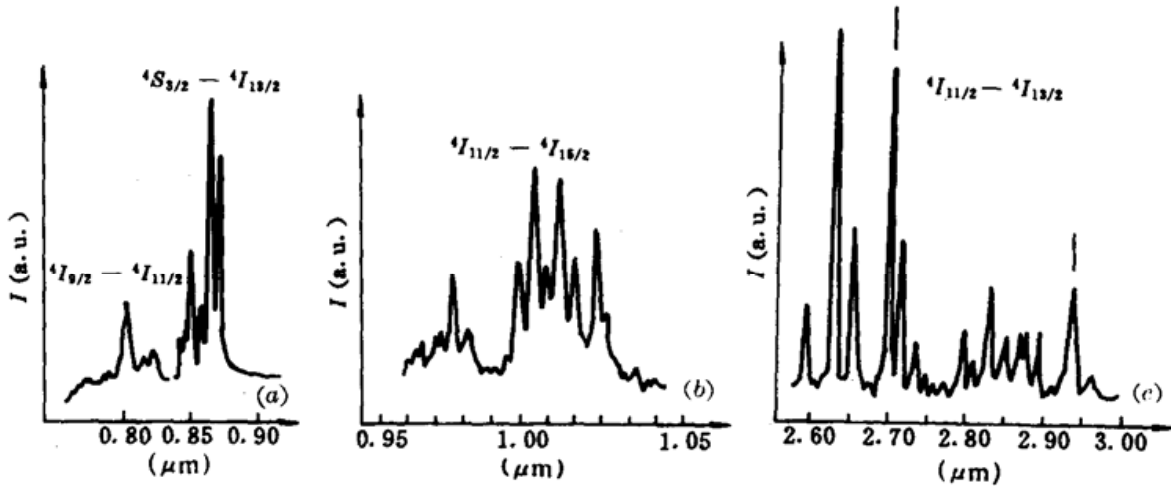


Fig. 2 (a)~(c) Fluorescence spectra of Er<sup>3+</sup> in Er<sup>3+</sup> : YAG crystals in 0.8~3.0 μm region at room temperature

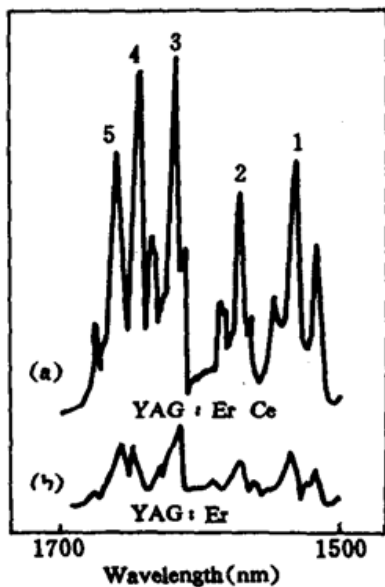


Fig. 3 Emission spectra of YAG : Er,Ce (a) and YAG : Er (b)

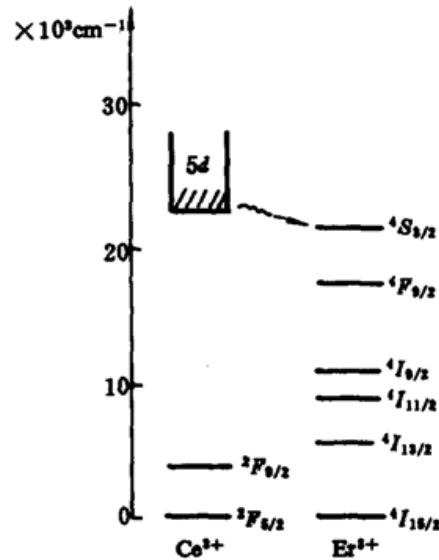


Fig. 4 Diagram of the energy levels for Er<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> in YAG : Er,Ce laser crystals

图 3 给出 1.5 μm 到 1.7 μm 范围, YAG : Er,Ce 和 YAG : Er 晶体室温下的荧光光谱。荧光谱线是源于 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 谱项跃迁的荧光发射。基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和激发态 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 分别存在 8 和 7 个

Stark 能级, 将可能发生 56 个荧光发射跃迁。荧光光谱明显地反映了相应多重态之间的跃迁。

我们还注意到在 1500 nm 到 1700 nm 范围的荧光光谱, 在相同的实验条件下, 用同样几何形状的样品, YAG : Er, Ce 的荧光强度要大于 YAG : Er 的荧光强度。

Table 2 Peak wavelength of each transition term on Er<sup>3+</sup> in Er<sup>3+</sup> : YAG crystals

Transition term	Peak wavelength		Transition term	Peak wavelength	
$^4I_{9/2} - ^4I_{11/2}$	8010		$^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$	14650	15873
	8144			14770	16208
	8195			14938	16361
$^4S_{3/2} - ^4I_{13/2}$	8403	8618		15177	16480
	8438	8636		** 15347	16603
	8483	8691		15485	16752
$^4I_{11/2} - ^4I_{15/2}$	9626	10175	15744	16953	
	9665	10231	$^4I_{11/2} - ^4I_{13/2}$	25916	27981
	9760	10304		26255	28114
	10023	10330		26536	28322
	10079	10425		** 27000	28539
	10118			27169	28694
				27361	28791
		27515		28963	
		27584	** 29388		
		27703	29660		

Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d 最低能级与 Er<sup>3+</sup> 离子的 4f 激发态(见图 4)能量很接近。有可能会发生 5d → 4f 无辐射弛豫, 将能量转移给 Er<sup>3+</sup>。在 YAG 晶体中共掺铈离子, Ce<sup>3+</sup> 离子加入有二个作用: 一是增加近紫外区的吸收; 二是 Ce<sup>3+</sup> 离子向 Er<sup>3+</sup> 可能发生能量转移。因此 YAG : Er, Ce 晶体的激光性能将会得到改善。

(收稿日期: 1991 年 11 月 25 日; 收到修改稿日期: 1992 年 1 月 15 日)

## 激光医学会议在京召开

中华医学会激光医学学会成立暨首次全国学术交流与中国光学学会激光医学分科学会第五次全国学术交流联合会议, 于 1992 年 9 月 14 日~16 日在北京隆重举行, 来自全国 27 个省市的 309 名代表出席会议。

会议共收到论文 500 多篇, 经选择收入大会汇编 477 篇, 其中大会报告 4 篇, 分组交流 255 篇, 张贴 218 篇。论文内容涉及医学基础, 临床内、外、妇、儿、眼、耳鼻喉、口腔等科及激光防护、激光器件等。

会议期间还分组安排了学术交流, 对近两年来激光在医学临床各科应用及理论、激光医疗新器械研制、激光防护等方面的新进展、新成果进行了广泛、深入的交流和研讨。

会议选举产生了中华医学会激光医学学会第一届委员会。

(崔季秀)