

文章编号: 0258-7025(2007)05-0711-04

Tm:Yb:KY(WO₄)₂ 晶体蓝光上转换

毛露路¹, 林 海¹, 张 莹¹, 王成伟², 刘文莉², 朱忠丽¹, 刘景和¹

(¹ 长春理工大学光电功能材料教育部工程研究中心, 吉林 长春 130022)
² 中国兵器科学研究院, 北京 100089)

摘要 利用顶部籽晶提拉(TSSG)法生长了 Yb³⁺, Tm³⁺ 共掺 KY(WO₄)₂ 晶体, 在室温下测量了 290~1200 nm 内晶体的吸收光谱。根据上转换模型研究了晶体中 Yb³⁺ 向 Tm³⁺ 进行能量传递的机制并对晶体中跃迁能级进行了指认, 建立了简单的速率方程。计算得出 Yb³⁺ 离子向 Tm³⁺ 离子的能量传递效率接近于 1。在 974 nm 激光二极管抽运下观察到 Tm³⁺ 离子的波长为 476 nm 蓝色上转换发光。利用 Fadenbrug-luechtbauer 方法计算了 ¹G₄ 到 ³H₆ 能级跃迁的发射截面积, 其最大发射截面积约为 1.51×10⁻²⁰ cm²。

关键词 材料; 蓝光上转换; 钨酸钇钾; 能量传递

中图分类号 TN 244 **文献标识码** A

Blue Up-Conversion in Yb³⁺ and Tm³⁺-Codoped KY(WO₄)₂

MAO Lu-lu¹, LIN Hai¹, ZHANG Ying¹, WANG Cheng-wei²,
LIU Wen-li², ZHU Zhong-li¹, LIU Jing-he¹

(¹Research Center of Optoelectronic Functional Materials, Ministry of Education,
Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)
²China Weapon Research Institute, Beijing 100089, China)

Abstract Thulium and ytterbium codoped KY(WO₄)₂ crystals were prepared by using top seeded solution growth (TSSG) method. Its absorption spectra were recorded in the region of 290~1200 nm at room temperature. The energy transfer mechanism from Yb³⁺ to Tm³⁺ ions was analyzed by using up-conversion model and the transitions of energy levels were assigned. The rate equation of Yb³⁺ ions to Tm³⁺ ions energy transition was set up. The efficiency of Yb³⁺ ions to Tm³⁺ ions energy transition is close to 1. The up-conversion blue fluorescences at 476 nm were measured when the sample was pumped by 974 nm diode laser. The value of emission cross section for ¹G₄ to ³H₆ transition is estimated with Fadenbrug-luechtbauer method and the peak value is about 1.51×10⁻²⁰ cm².

Key words materials; blue up-conversion; KY(WO₄)₂; energy transfer

1 引 言

工作在蓝光段的固体激光器在军事、通信、信息领域具有广泛的应用前景。如海水对蓝光的吸收系数很小, 可以在海中利用蓝绿激光进行通信, 以取代目前的长波对潜通信^[1]。另外, 如果把紫绿波段用在信息记录领域, 将大大提高数据储存容量^[2]。因

此, 寻找能输出这一波段的激光材料成了当今材料研究领域的一大课题。在掺 Tm³⁺ 的激光晶体中掺入 Yb³⁺, 利用 Yb³⁺ 吸收 970 nm 左右的近红外光, 然后把能量传递给处于激发态的 Tm³⁺, 通过 Tm³⁺ 的激发态再吸收, 实现上转换荧光输出^[3,4]。KY(WO₄)₂ 晶体属于单斜晶系, 是一种重要的激光晶体基质, 也是一种拉曼频移晶体。由于在晶体中 Y

收稿日期: 2006-10-09; 收到修改稿日期: 2006-12-04

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(2005506)资助课题。

作者简介: 毛露路(1982—), 男, 重庆永川人, 硕士研究生, 主要研究方向为光电功能材料与元器件。

E-mail: maolulu-cq@tom.com

导师简介: 刘景和(1941—), 男, 教授, 博士生导师, 目前从事光电材料、器件及技术等方面的研究。

E-mail: Liu_jinghe@yahoo.com.cn

离子和 K 离子相互位置并不固定,所以晶体中稀土离子的位置并不固定,导致晶体的吸收峰较宽,有利于激光二极管(LD)抽运^[5,6]。本文介绍了 Tm:Yb:KY(WO₄)₂ 晶体的生长、蓝色上转换荧光和能量传递机制。并计算了蓝光上转换荧光的发射截面积。

2 样品制备

生长晶体所用的原料为高纯的 K₂CO₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, Y₂O₃ 和 WO₃。原料按照晶体的分子式 K₂Tm_{0.01}Yb_{0.05}Y_{0.94}(WO₄)₂ 化学计量比进行配制。KY(WO₄)₂ 晶体在熔点以下存在相转变,采用助熔剂在低于相变温度生长得到 β 相的该种晶体。在实验过程中采用顶部籽晶提拉(TSSG)法进行生长,用 K₂W₂O₇ 作为助溶剂,选用 b 向晶体作为籽晶,有利于溶质析出,同时有利于减少包裹物在晶体中的形成。图 1 是生长得到的 Tm:Yb:KY(WO₄)₂ 晶体,尺寸为 20 mm×15.5 mm×11 mm,颜色呈淡绿色,无宏观缺陷,包裹物较少。吸收光谱测试样品为 2.0 mm 厚的经抛光的薄片。设备采用 UV-MINI-1240 型分光光度计(测试波长范围:200~1200 nm)。在测试 974 nm 下的激发上转换光谱时,利用 Spectra-Physics 公司生产的半导体激光器作为激发光源,经透镜聚焦后照射在样品上。

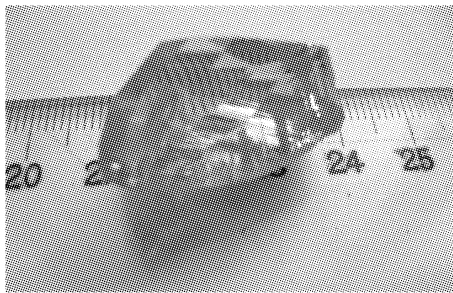


图 1 顶部籽晶提拉法生长的 Yb: Tm: KY(WO₄)₂ 晶体

Fig. 1 Yb: Tm: KY(WO₄)₂ crystal sample grown by TSSG method

3 吸收光谱及跃迁能级

偏振吸收光谱(π 和 σ 偏振)如图 2 所示。Yb³⁺ 在晶体中的浓度比 Tm³⁺ 要大,所以 Yb³⁺ 的吸收比 Tm³⁺ 的吸收强很多。由于 Yb³⁺ 能级结构简单,只有 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2} 两个能级,能在晶体中高浓度掺杂而不引起浓度淬灭效应,这有利于激光二极管抽运。表 1 列出了 Tm:Yb:KY(WO₄)₂ 的吸收峰。

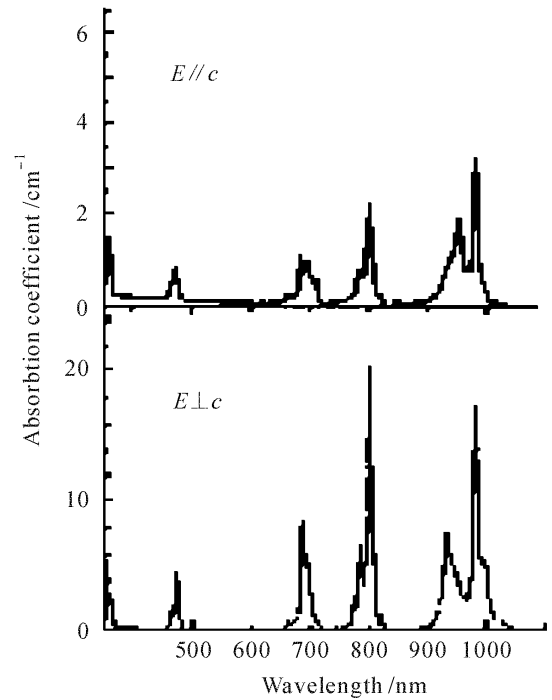


图 2 Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ 的偏振吸收光谱
Fig. 2 Polarization absorption spectra of Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ crystal sample

表 1 Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ 的吸收峰

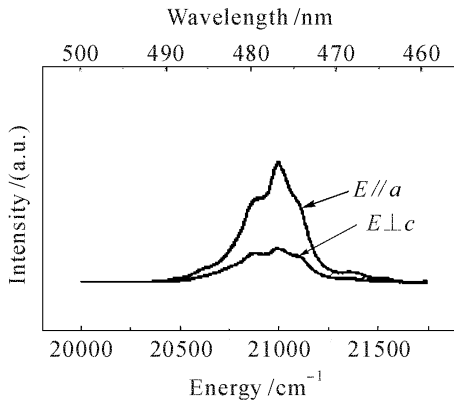
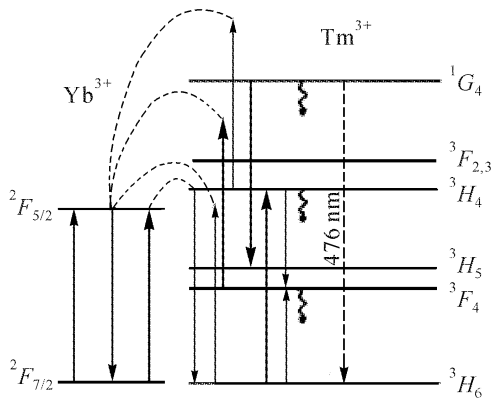
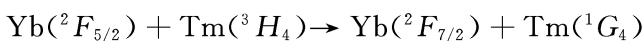
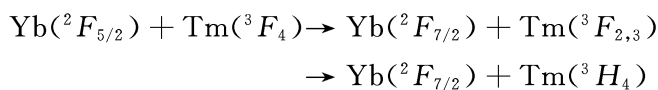
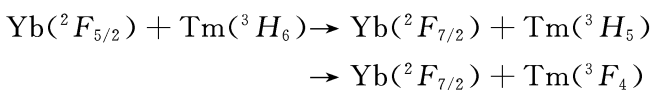
Table 1 Absorption peak of Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂

Energy level	Polarization direction	Absorption peak /nm	Absorption peak center /nm
¹ D ₂	π	357	357
	σ	357	357
¹ G ₄	π	465,476	467
	σ	465,474	466
³ F ₃ , ³ F ₂	π	668,677,694,713	677
	σ	665,679,709	679
³ H ₄	π	775,786,794,806	794
	σ	776,789,805	789
Yb ³⁺ (² F _{5/2})	π	934,961,978	978
	σ	958,978	978

4 荧光测量及上转换机制讨论

图 3 是 Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ 的 470~490 nm 的上转换蓝光荧光发射光谱。

为了描述 Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ 晶体中蓝色上转换光的发射机制,在图 4 中列出了 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 的部分能级图。从图 4 中可以看出,在 978 nm 的激光二极管抽运下, Yb³⁺ 吸收能量从 ²F_{7/2} 能级跃迁到 ²F_{5/2} 激发态能级。然后通过多步能量传递,把 Tm³⁺ 激发到 ¹G₄ 激发态能级上,实现 476 nm 的上转换蓝光发射,该过程表示为^[7]

图 3 Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ 晶体蓝光发射光谱Fig. 3 Blue emission spectra of Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ crystal图 4 Tm:Yb:KY(WO₄)₂ 中 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 部分能级跃迁示意图Fig. 4 Partial transitions of the energy levels of Tm³⁺ and Yb³⁺ ions

从上面的分析可以看到, Tm³⁺ 离子从 ³H₆ 基态被激发到 ¹G₄ 激发态经历了三个过程, 在这三个过程中存在 Yb³⁺ 离子的能量传递。

1) Yb³⁺ 吸收抽运光能量以后, Tm³⁺ 从 ³H₆ 基态能级被激发到 ³H₅ 上, 由于能级寿命很短, 很快无辐射弛豫到 ³F₄ 能级;

2) 由于另一个处在激发态的 Yb³⁺ 又通过能量传递把 Tm³⁺ 从 ³F₄ 激发至 ³F₂ 和 ³F₃ 能级, ³F₂ 和 ³F₃ 能级寿命很短, 很快无辐射弛豫到 ³H₄ 能级;

3) 处在激发态的 Yb³⁺ 进一步把能量传递给 Tm³⁺, 将其激发到 ¹G₄ 能级。

第一个过程中 Yb³⁺ 的 ²F_{7/2} 激发态能级和

Tm³⁺ 的 ³H₅ 激发态能级相当接近, 能级差只有 1600 cm⁻¹ 左右, 那么只需要两个声子的能量传递就可以实现。

第二个过程在实验中也得到了证实, 在 Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ 荧光光谱中出现了蓝光(460~480 nm 见图 3)。红光(650 nm 左右)和近红外光(800 nm 左右), 其中 800 nm 左右的近红外光最强, 650 nm 的红光要弱很多, 与 800 nm 的发光强度相比大约低 10³ 倍左右。同时, 800 nm 的近红外光荧光发射要比 460 nm 的荧光发射强 100 倍左右。800 nm 的荧光发射对应 Tm³⁺ 离子的 ³H₄ → ³H₆ 能级跃迁, 说明第二个过程把大量的 Tm³⁺ 离子激发到 ³H₄ 能级上。

第三个过程, 也就是受激发的 Yb³⁺ 离子把处于 ³H₄ 激发态能级上的 Tm³⁺ 激发到 ¹G₄ 能级的过程, 在这个过程中, 由于 ³H₄ → ³H₆ 的自发辐射概率比较大, 减少了 ³H₄ 上的离子布居。

Yb³⁺ 向 Tm³⁺ 的三个能量传递过程中, 能量并不精确匹配, 多余的能量通过释放声子来满足。由于斯托克斯过程大于反斯托克斯过程, 反向能量传递很小, 使得 Yb³⁺ 向 Tm³⁺ 能量传递的净效率较大。另外, ³H₅ 和 ³F_{2,3} 能级的寿命很短, 迅速无辐射弛豫至下能级, 使反向能量传递不能发生, 这也是体系的净传递效率很大的原因。以第一能量传递过程为例, 用下面的简单速率方程^[8]来说明, 在光功率密度不大的情况下, 基态布局约为 1, 可得

$$\frac{\partial n_Y}{\partial t} = LA - \frac{n_Y}{\tau_Y} - W_{YT}n_Y + W_{TY}n_T,$$

$$\frac{\partial n_T}{\partial t} = -\frac{n_T}{\tau_T} + W_{YT}n_Y - W_{TY}n_T,$$

式中 n_Y, n_T 分别代表 Yb³⁺ 离子 ²F_{5/2} 和 Tm³⁺ 离子的 ³H₅ 能级的布局数; LA 项代表抽运速率; τ_Y, τ_T 分别代表 Yb³⁺, Tm³⁺ 离子的寿命; W_{YT} 和 W_{TY} 分别是 Yb³⁺ 至 Tm³⁺ 和反向的能量传递概率。在稳态情况下, 求出 n_Y 和 n_T 的表达式。能量传递净效率为

$$\eta = \frac{W_{YT}\tau_Y}{W_{YT}\tau_Y + 1 + W_{TY}\tau_T},$$

当 τ_T 很小时, $\eta = \frac{W_{YT}\tau_Y}{W_{YT}\tau_Y + 1}$, η 与反向能量传递无关。当 $W_{YT} \geq 1$ 时, 净传递效率接近 1。因此这样的体系对提高上转换效率很有利。

图 5 是 Tm_{0.01}:Yb_{0.05}:KY(WO₄)₂ 的 470~490 nm 的上转换蓝光荧光发射光谱。利用 FL (Fadenbrug-luechtbauer)^[9]方法来计算 ¹G₄ → ³H₆ 的发射截面积。FL 公式可写为

$$\sigma_{\text{emi}} = \frac{\lambda^5}{8\pi n^2 c \tau_{1G_4, \text{rad}}} \frac{3I_i(\lambda)}{\int [2I_\sigma(\lambda) + I_\pi(\lambda)] \lambda d\lambda},$$

其中 $I_i(\lambda)$ 为 i 偏振方向的荧光发射强度分布; n 为介质的折射率; c 为光速。

图 5 是计算得出的 $E // a$ 方向的 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 能级跃迁的荧光发射截面谱, 其中最大发射截面 $\sigma_{\text{emi}} \approx 1.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

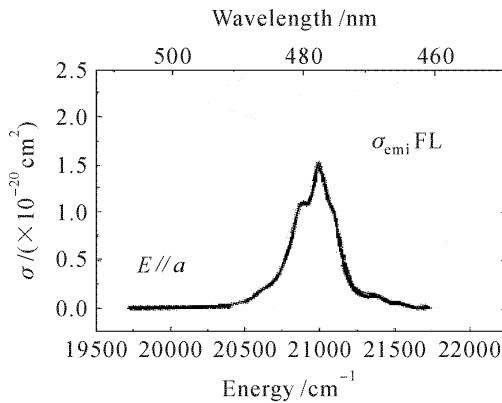


图 5 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 能级跃迁的发射截面谱

Fig. 5 Emission cross section spectrum of ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition

5 结 论

使用顶部籽晶提拉法生长了 $\text{Tm}:\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体, 在 974 nm 的激光二极管抽运下观测到了 470 nm 左右的上转换荧光。利用 Auzel 提出的 Yb^{3+} 向 Tm^{3+} 能量转移模型解释了蓝光荧光发射的原因。用简单的速率方程得出 Yb^{3+} 向 Tm^{3+} 能量传递的效率接近于 1, 激发态能量 Yb^{3+} 系统的输运是影响上转换强度和机制的重要原因。利用 FL 方法计算出 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 能级跃迁的荧光发射截面为 $\sigma_{\text{emi}} \approx 1.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。由于 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 能级跃迁的蓝光发射是由三个处于激发态的 Yb^{3+} 离子共同完成的, 在样品中 Tm^{3+} 与 Yb^{3+} 的原子数分数比

为 1:5, 对于要求上转换发光来说 Yb^{3+} 的浓度还偏低, Tm^{3+} 的浓度偏高, 如果减少 Tm^{3+} 离子的原子数分数到 1% 以下, 蓝光上转换的效率应该更高。

参 考 文 献

- 1 Lin Zengyi, Wu Jia, He Yanlan *et al.*. The study of the theories of communications underwater and some experiments [J]. *Physical Experiment of College*, 2002, **15**(4):19~21
林正毅, 吴佳, 何焰兰等. 激光水下通讯原理探究及部分实验 [J]. *大学物理实验*, 2002, **15**(4):19~21
- 2 Gao Xiumin, Xu Wendong, Zhou Fei *et al.*. Modularized static tester for blue ray optical recording properties [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(8):1127~1131
高秀敏, 徐文东, 周飞等. 模块化蓝光光存储性能静态测试系统 [J]. *中国激光*, 2005, **32**(8):1127~1131
- 3 Zhang Long, Zhang Junjie, Qi Changhong *et al.*. Energy transfer and upconversion in Tm^{3+} - Yb^{3+} co-doped AlF_3 -based fluoride glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(5):459~465
张龙, 张军杰, 祁长鸿等. Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺的氟铝基玻璃的能量传递与上转换发光 [J]. *中国激光*, 2000, **A27**(5):459~465
- 4 B. P. Scott, F. Zhao, R. S. F. Chang *et al.*. Upconversion-pumped blue laser in $\text{Tm}:\text{YAG}$ [J]. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(2):113~115
- 5 A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, N. K. Nikeenko *et al.*. Optical characterization of $\text{Yb}, \text{Tm}:\text{KYW}$ crystal concerning laser application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **341**(1-2):124~129
- 6 S. A. Pain, L. L. Chase, L. K. Smith *et al.*. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1992, **28**(11):2619~2630
- 7 Feng Yu, Chen Xiaobo, Hao Shao *et al.*. Energy transfer and upconversion in Tm^{3+} and Yb^{3+} codoped ZBLAN glass [J]. *Chin. Phys.*, 1997, **46**(12):2454~2457
冯衍, 陈晓波, 郝昭等. Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺 ZBLAN 玻璃中的能量传递与上转换 [J]. *物理学报*, 1997, **46**(12):2454~2457
- 8 Hu Xiao, Fang Dawei, Hong Zhi *et al.*. Theoretical analysis of the threshold in $(\text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}):\text{LiYF}_4$ lasers at 1.5 μm wavelength [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12):1426~1432
胡晓, 方达伟, 洪治等. 双掺 $(\text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+})\text{LiYF}_4$ 激光器 1.5 μm 波长激光阈值分析 [J]. *光学学报*, 2002, **22**(12):1426~1432
- 9 M. A. Noginov, M. Curley, P. Venkateswarlu *et al.*. Excitation scheme for the upper energy levels in a $\text{Tm}:\text{Yb}:\text{Ba}_2\text{YF}_6$ laser crystal [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, **14**(8):2126~2136