

YAG 晶体中 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$, $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 的能量转移*

黄莉蕾

• 王彦起 陈继勤 童利民 董绵豫

(中国计量学院基础部, 杭州 310034) (浙江大学物理系, 杭州 310027)

摘 要 研究了加入敏化离子 Cr^{3+} 和 Er^{3+} 的 $\text{Tm} : \text{YAG}$ 晶体的吸收谱和荧光谱, 计算了 Cr^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 离子的 2E 、 ${}^4I_{13/2}$ 、 3F_4 能态的平均寿命及 $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Tm}^{3+}$ 能量转移效率、转移速率. 得出 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 转移效率为 80%, 转移速率为 $2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. 由 $(\text{Er}, \text{Tm}) : \text{YAG}$ 的荧光谱可见存在 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 的有效能量转移. 讨论了 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 能量转移的不同.

关键词 能量转移符合, Cr^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 离子, YAG 晶体.

1 引 言

波长为 $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 的激光材料的研究近年来受到重视. 因为 $\sim 3 \mu\text{m}$ 波长的激光对人眼安全, 且在大气中的散射损耗比 Nd^{3+} 的 $1.06 \mu\text{m}$ 的激光小一倍以上. 这种材料是大气光谱仪激光测距仪所应用的固体激光材料的基础. YAG 是好的激光基质晶体, 稀土离子 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 等可以发出 $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 波段的激光. 为了提高激光效率, 可以掺入 Cr^{3+} 、 Er^{3+} 等离子. 已知 Cr^{3+} 离子的 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 发射波长为 $\sim 0.7 \mu\text{m}$, 与 Tm^{3+} 离子的 ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, 3F_3 吸收相重叠. Cr^{3+} 的宽吸收弥补了 Tm^{3+} 的窄吸收的不足, 可以提高泵浦效率, 降低激光器的阈值. Er^{3+} 和 Tm^{3+} 有共同的吸收线 ($\sim 680 \text{ nm}$), 特别是由于 Tm^{3+} 的 3F_4 、 3H_4 与 Er^{3+} 的 ${}^4I_{13/2}$ 、 ${}^4I_{9/2}$ 能级相近, 可以发生多能级交叉弛豫^[1], 增强 $\sim 1.8 \mu\text{m}$ 附近的荧光.

本文报道双掺系统室温下的光谱特性及转移效率, 并对能量转移途径作些讨论.

2 实 验

1) 用激光加热基座法^[2]生长了以下单晶光纤. 1) $\text{Y}_3\text{Al}_{4.955}\text{Cr}_{0.045}\text{O}_{12}$, 2) $\text{Tm}_{0.06}\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 3) $\text{Tm}_{0.12}\text{Y}_{2.88}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 4) $\text{Tm}_{0.18}\text{Y}_{2.82}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 5) $\text{Tm}_{0.06}\text{Y}_{2.94}\text{Al}_{4.955}\text{Cr}_{0.045}\text{O}_{12}$, 6) $\text{Tm}_{0.06}\text{Y}_{2.04}\text{Er}_{0.9}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 7) $\text{Y}_{2.1}\text{Er}_{0.9}\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

2) 用自制光纤能量损耗谱仪测试光纤在 $500 \sim 1000 \text{ nm}$ 波段的吸收谱.

3) 用调 Q 倍频 $\text{Nd} : \text{YAG}$ 激光器及其激发 DCM 和若丹明 6G 染料得到的 532 nm 、 601

* 国家自然科学基金资助的课题.

收稿日期: 1994 年 4 月 1 日; 收到修改稿日期: 1994 年 5 月 18 日

nm、680 nm 激光分别激发单晶光纤，在改造为自动扫描的 0.5 m 单色仪上用 PbS 光探测器接收，经 GN-82 型激光能量显示计放大后测出单晶光纤在 0.7~2 μm 附近的荧光谱。

4) 用 CS-1022 型示波器将光电倍增管和 PbS 光电池(响应时间小于 100 μs)输出的信号按时展开，用照像机拍摄荧光衰减曲线。

3 结果和讨论

3.1 Cr³⁺ 与 Tm³⁺ 之间的能量转移

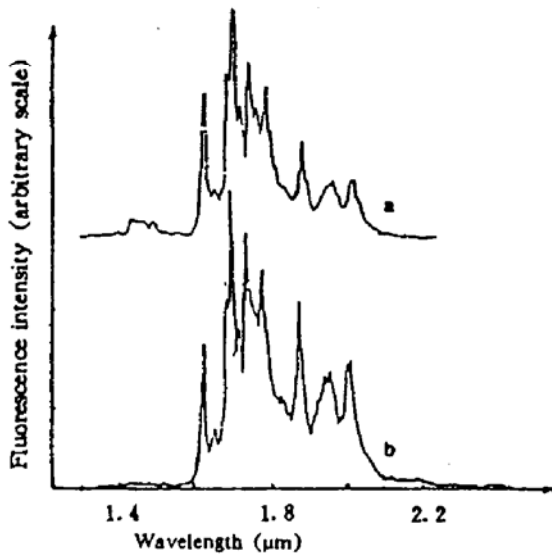


Fig. 1 Fluorescence spectra, a) Tm:YAG, excited by 680 nm laser, b) (Cr, Tm):YAG, excited by 601 nm laser

图 1(a)为用 Tm³⁺ 离子吸收线 680 nm 波长激光激发 Tm:YAG 单晶光纤得到的在 1.8 μm 附近的荧光谱，与文献[3]的测试结果相同。用 Cr³⁺ 离子吸收线 601 nm 激光激发 (Cr, Tm):YAG 单晶光纤，得到 1.8 μm 附近的荧光谱如图 1(b)所示。与图 1(a)相比，显然，它是 Tm³⁺ 离子发射的荧光，说明的确发生了 Cr³⁺→Tm³⁺ 的能量转移。

YAG 中 Cr³⁺ 与 Tm³⁺ 离子间能量转移的过程如图 2 所示^[1]。Cr³⁺ 离子吸收泵浦光能量从基态跃迁到 ⁴T₂ 态，无辐射跃迁至 ²E 态。由于 Cr³⁺ 与 Tm³⁺ 离子之间的偶极-偶极相互作用，²E 态能量可以直接转移给 Tm³⁺ 离子，使 Tm³⁺ 离子从 ³H₆ 跃至 ³H₄ 态，²E 态则下跃到 ⁴A₂ 态。或者从 ²E 态跃至 ⁴A₂ 态，发出 R 线荧光。由于 Tm³⁺ 离子的吸收带与 Cr³⁺ 的发射带重叠(见图 3)，Tm³⁺ 离子可以吸收 R 线荧光由基态 ³H₆ 激发到 ³H₄ 或 ³F₃ 态，³F₃ 态很快无辐射跃至 ³H₄ 态。从 ³H₄ 态退激的方式有 a, b, c, 三种(见图 2)，其中 b, c 两种方式都会发生 ³F₄→³H₆ 的辐射跃迁，发出 ~1.8 μm 波长的荧光。但 Cr³⁺→Tm³⁺ 能量转移主要是偶极-偶极相互作用产生的共振能量转移。根据 Dexter 理论^[4]，这类能量转移的几率 P_{DA} 为

$$P_{DA} \propto Q_A S_1 / R^6 \quad (1)$$

式中 Q_A 为受主离子的吸收系数，R 为最邻近的施主和受主离子之间的平均距离，S₁ 为施主离子的荧光谱型 f_D(E) 和受主离子的吸收谱型 F_A(E) 的重叠积分

$$S_1 = \int \frac{F_D(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (2)$$

图 3 表明 Cr³⁺ 离子(能量施主)的荧光谱型与 Tm³⁺ 离子(能量受主)的吸收谱型存在重叠。

由于计算 S₁ 的困难，Taylor^[5] 等人用荧光衰减的方法计算了能量转移效率 η 和速率 1/τ'

$$\eta = 1 - \frac{1}{\tau_0 I_0} \int_0^{\infty} I(t) dt = 1 - \frac{\tau_m}{\tau_0} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_m} - \frac{1}{\tau_0} \quad (4)$$

其中 τ_0 为施主离子在单掺晶体中的固有寿命, 即荧光强度衰减到 $1/e$ 倍的时间. τ_m 为施主离子在双掺晶体中的平均寿命. I_0 为初始荧光发射强度.

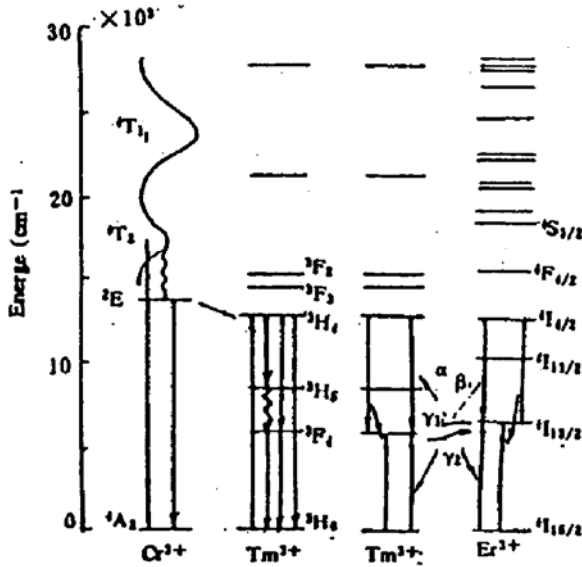


Fig. 2 Energy level schemes, fluorescence transitions of ions and energy transfer

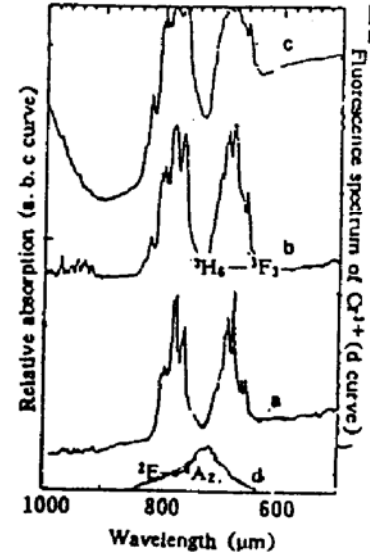


Fig. 3 The overlap of emission spectrum of Cr^{3+} and absorption spectra of Tm^{3+} ions. (a) 2at. %, b) 4at. %, c) 6at. %) (d curve)

测得了 0.9 at. % Cr : YAG 试样 2E 态的固有寿命为 1.9 ms. 2、4、6 at. % Tm : YAG 试样 3F_4 态固有寿命分别为 10、10、9 ms, 说明在 Tm^{3+} 离子浓度小于 6% 时没有明显的浓度淬灭现象. 表 1 列出了用 (2 at. % Tm, 0.9 at. % Cr) : YAG 试样测得的 2E 和 3F_4 态的平均寿命 τ_m 及由 (3) 式和 (4) 式计算的能量转移效率 η 和速率 $1/\tau'$. 结果表明 Cr^{3+} 离子向 Tm^{3+} 离子的能量转移是主要的, 达 80%, 反转移也是存在的, 但转移速率要慢 30 倍.

Table 1 Average lifetime of 2E level of Cr^{3+} ions and 3F_4 level of Tm^{3+} ion and $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Tm}^{3+}$ energy transfer efficiencies η in (2% Tm, 0.9% Cr) : YAG crystal at room temperature

Average lifetime τ_m (ms)		energy transfer efficiencies η (%)		energy transfer speeds $1/\tau'$ (s^{-1})	
2E (Cr^{3+})	3F_4 (Tm^{3+})	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$	$\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$	$\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
0.38	6.1	80	39	2.1×10^3	64

3.2 $\text{Er}^{3+} \rightleftharpoons \text{Tm}^{3+}$ 能量转移

图 4 为在室温下用 $0.532 \mu\text{m}$ 激光激发发生的 Er : YAG 和 (Tm, Er) : YAG 在 $1.8 \mu\text{m}$ 波长附近的荧光谱. 比较图 1 与图 4, 可见图 4(b) 中包含 Tm^{3+} 离子 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 和 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁. 注意到 $0.532 \mu\text{m}$ 的激光不能被 Tm^{3+} 离子吸收, 说明发生了 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 的能量转移.

从图 2 可知 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子有二对相近的能级 $^4I_{13/2}$, 3F_4 和 $^4I_{9/2}$, 3H_4 , 因此 $\text{Er}^{3+} \rightleftharpoons$

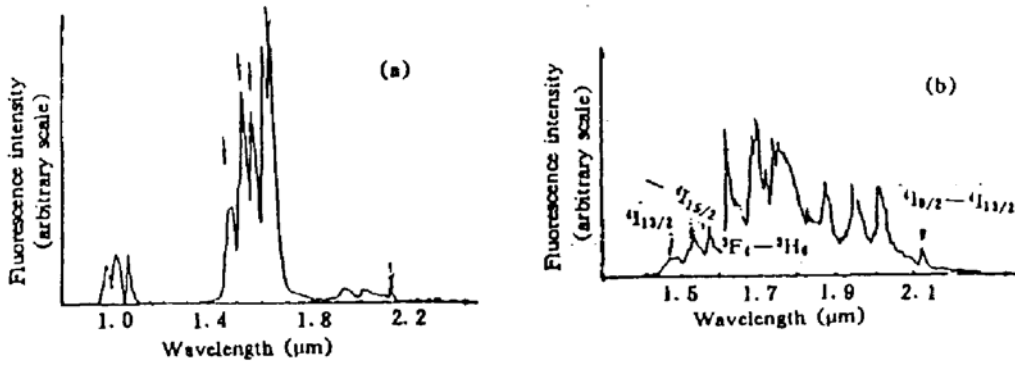


Fig. 4 Emission spectra excited by 532 nm laser a) Er : YAG, b) (Er, Tm) : YAG at room temperature

Tm^{3+} 的能量转移会通过如图 2 所示的 α 、 β 、 γ_1 、 γ_2 过程的交叉弛豫进行^[1]。注意到 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 相近的两对能级并不是完全匹配, ${}^4I_{13/2}$ 和 ${}^4I_{9/2}$ 在基态上面约 6858 cm^{-1} 和 12531 cm^{-1} , 3F_4 和 3H_4 在基态上面约 5867 cm^{-1} 和 12648 cm^{-1} 处。因此 α 、 β 、 γ (γ_1 和 γ_2) 这三对交叉弛豫过程均需声子参加使能量守恒。 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 与 Cr^{3+} 、 Tm^{3+} 之间的能量转移不同, 不仅转移通道多、而且是非共振能量转移, 其转移几率为^[6]

$$P_{DA} \propto \exp(-\Delta E/E_A). \quad (5)$$

其中 ΔE 为转移过程中不匹配的能量差, E_A 为声子能量。根据上式并考虑到 ${}^4I_{13/2}$ 、 ${}^4I_{9/2}$ 、 3F_4 和 3H_4 的能级位置, 可知 γ 过程的几率最大。 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 能量转移的 γ_1 过程释放出声子。而 γ_2 过程 ($\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$) 则需吸收声子。室温下上升到基态 ${}^4I_{15/2}$ 的斯塔克多重态较高能级离子数增多, 减小了 γ_2 过程中不匹配能量差 ΔE , 同时室温能够提供足够的声子能量 E_A 。因此, 室温下 γ_2 过程的几率增加, 以致 ${}^4I_{13/2}$ 与 3F_4 态之间达到粒子布居平衡, 衰减寿命由固有寿命较小的 Er^{3+} 离子支配。室温时对 (Er, Tm) : YAG 单晶光纤的 ${}^4I_{13/2}$ 态 (荧光波长 $1.58 \mu\text{m}$) 和 3F_4 态 (荧光波长 $1.7 \mu\text{m}$) 的平均寿命测量的结果相同, 均为 2.3 ms 。这个结果与在单掺 Er : YAG 晶体中测得的 ${}^4I_{13/2}$ 态的寿命相同。与文献[7]的结果是一致的。

用氙灯激发 Tm : YAG, (Cr, Tm) : YAG, (Er, Tm) : YAG 单晶光纤试样, 比较 Tm^{3+} 离子在 $1.7 \mu\text{m}$ 波长的荧光强度, 发现双掺杂晶体的荧光强于单掺杂晶体, 而 (Er, Tm) : YAG 试样的荧光最强。该晶体中, α 、 β 交叉弛豫都使 3F_4 和 ${}^4I_{13/2}$ 能级粒子数增加, γ 过程使 Er^{3+} 离子能量转移到 Tm^{3+} 。这是 (Er, Tm) : YAG 比 Tm : YAG 中 Tm^{3+} 离子荧光强的原因。鉴于掺杂 Er^{3+} 含量为 $33 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 掺杂 Cr^{3+} 含量为 $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 因此, 尚难断言 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 高于 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 能量转移效率。

感谢华东师范大学林远齐教授、郭祥义硕士的指导和协助测量荧光谱和荧光衰减曲线。

参 考 文 献

- [1] A. Brenier, C. Pedrini, R. Moncorge, Fluorescence dynamics in the codoped system $\text{YLiF}_4(\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+})$ after 800 nm excitation. *Opt. and Quant. Electron.*, 1990, 22(1): 153~165
- [2] 黄莉蕾, 曾宪标, 王彦起等, 用 LHPG 法从粉末棒直接生长单晶光纤. *人工晶体学报*, 1993, 22(2): 336~340
- [3] R. S. F. Chang, S. Sengupta, G. J. Dixon *et al.*, Growth of small laser crystal for study of energy kinetics and

spectroscopy. *Proc. SPIE*, 1989, **1104**: 244~250

- [4] D. L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5): 836~850
 [5] M. J. Taylor, An experimental study of the efficiency of optical energy transfer between Cr^{3+} and Nd^{3+} ions in yttrium aluminium garnet. *Proc. Phys. Soc.*, 1967, **90**(568): 487~494
 [6] 激光晶体编写组, 激光晶体, 上海人民出版社, 1976, 119
 [7] L. F. Johnson, J. E. Geusic, L. G. Van Uitert, Coherent oscillations from Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} and Er^{3+} ions in yttrium alluminum garnet. *Appl. Phys. Lett.*, 1965, **7**(5): 127~129

Energy Transfer of Er^{3+} and Cr^{3+} to Tm^{3+} Ion in YAG Crystals

Huang Lilei

(Basic Department, China Institute of Meterology, Hangzhou 310034)

Wang Yanqi Chen Jiqin Tong Limin Dong Mianyu

(Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 1 April 1994; revised 18 May 1994)

Abstract The absorption and fluorescence spectra of $\text{Tm} : \text{YAG}$ crystals doped with Cr^{3+} and Er^{3+} sensitization ions have been studied. The average lifetime of 2E , ${}^4I_{13/2}$, 3F_4 levels of Cr^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ions, $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Tm}^{3+}$ energy transfer efficiencies and rates have been calculated. $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ transfer efficiency is 80%, transfer rates is $2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. The fluorescence spectrum of $(\text{Er}, \text{Tm}) : \text{YAG}$ crystal shows that $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ energy transfer is efficient one. It was discussed that the sensitization mechanisms are difference between Cr^{3+} to Tm^{3+} and Er^{3+} to Tm^{3+} .

Key words energy transfer, Cr^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ions, YAG crystal.