

掺铒铌酸锂晶体的上转换发光*

阮永丰 卞晓枫 李宝凌 李文润

(天津大学物理系, 天津 300072)

坪井泰住 伊·奥洛夫斯基

(京都产业大学工学部, 日本京都 603)

摘 要 首次报道了掺铒铌酸锂晶体的频率上转换发光效应和该晶体的全吸收谱、绿光发射上能级 $^4S_{3/2}$ 态的荧光寿命, 以及其与温度变化的关系等, 并讨论了上转换发光的机制及实现其激光运转的可能性。

关键词 Er:LiNbO₃ 晶体, 光谱, 上转换发光。

1 引 言

最近四、五年来, 关于红外光泵浦的可见光输出的上转换激光器的研究报告越来越多, 引起了人们的普遍关注, 主要是由于这种激光器与大功率半导体激光器相配合, 可以得到全固化、小型化和短波长激光输出, 从而在民用或军用上有重要应用前景。已经报道的实现了在室温下的上转换激光振荡的掺在基质中的稀土离子有 Er³⁺、Ho³⁺、Tm³⁺ 及 Pr³⁺ 等, 所使用的基质材料大多是重金属氟化物玻璃光纤(ZBLAN)^[1]或晶体^[2], 但对掺稀土的铌酸锂晶体则未见报道。早有文献报道, 利用掺 Nd³⁺ 的 LiNbO₃ 晶体, 实现了自倍频、自锁模激光输出。文献[3]还报道了利用在 LiNbO₃ 晶体中掺入 Er³⁺, 实现了 1.53 μm 的波导激光输出, 这项成果具有无可置疑的新颖性和应用前景, 已经引起人们的广泛兴趣。

本文首次报告掺入铒离子(Er³⁺)的铌酸锂晶体的上转换发光现象, 讨论了上转换机制, 并探讨了其在红外光泵浦下的上转换激光发射的可能性。

2 实验方法

2.1 材料的制备

大块光学级掺铒铌酸锂(Er:LiNbO₃)和掺铒掺镁铌酸锂(Er:MgO:LiNbO₃)晶体, 由本实验室首先研究成功(中国发明专利 ZL91100010.0)。用于光谱测试的为前者。Er₂O₃ 的掺入量分别为 0.2、0.6 和 1.0 mol%。所得晶体光学质量优良, 单畴化效果好, 晶体中铒离子分布均匀。晶体切成 1 mm 厚的薄片(X 切或 Z 切), 两面抛光, 供光谱测试使用。

* 国家自然科学基金资助的课题项目。

收稿日期:1994年4月22日; 收到修改稿日期:1994年6月21日

2.2 光谱测试

采用岛津 UV-3600 型分光光度计测定样品的吸收光谱(300 K, 0.18~2.5 μm), 采用 Spex-F111AI 型荧光光谱仪测定样品的荧光发射谱和激发谱(300 K, 0.2~1.0 μm), 采用中国科学院感光化学研究所光化学开放实验室(北京)的纳秒级(时间控制精度为 50 ps)激光闪光光学多道分析器(Laser Flash Photolysis), 测定了样品的荧光寿命*。

3 实验结果

3.1 吸收光谱

图 1 为 Er:LiNbO₃ 晶体在室温下的吸收光谱, 波长范围为 300~1.7 μm, 呈现锐利的线状结构, 与 Er³⁺ 离子在 Er:YAG 中的吸收光谱^[4]相比, 光谱结构相似, 但峰的位置和相对强度有所不同。各吸收峰的能级(谱项^{2s+1L})也一并标明在图 1 中。

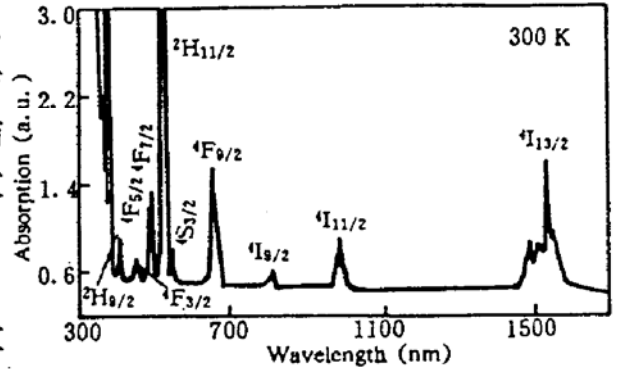


Fig. 1 Absorption spectrum of Er:LiNbO₃ crystal at 300 K

3.2 上转换现象与发射光谱

Er:LiNbO₃ 晶体对绿光发射有很高的上转换效率。实验中用一个小型的白炽灯泡(手电筒)照射晶体, 肉眼就能观察到显著的绿色荧光。图 2 为 Er:LiNbO₃ 晶体在室温下以波长 515 nm 的光激发得到的荧光发射谱。图中 550 nm 和 557 nm 的绿色强发光峰对应于 ⁴S_{3/2} 态的两个子能级至基态 ⁴I_{15/2} 的跃迁。在它的短波侧和长波侧各有一组发光峰(中心波长分别为 532 nm 和 670 nm), 分别对应于 ²H_{11/2} 和 ⁴F_{9/2} 态至基态的跃迁。图 3 为同一样品在波长为 960 nm 的红外光激发下

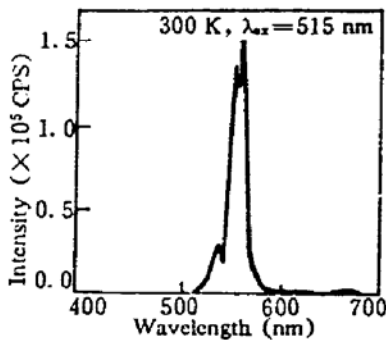


Fig. 2 Fluorescence spectrum of the Er:LiNbO₃ crystal (300 K, λ_{ex} = 515 nm)

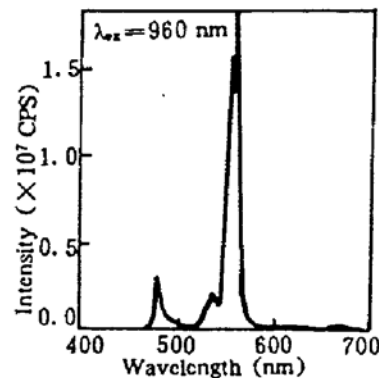


Fig. 3 Emission spectrum of up-conversion in the Er:LiNbO₃ crystal (300 K, λ_{ex} = 960 nm)

得到的荧光发射谱(300 K), 与图 2 相比, 除了增加一个 480 nm 的峰外, 其他荧光峰的位置基本一样(但强度约低 2 个数量级), 明显地显示了 Er:LiNbO₃ 晶体的频率上转换效应。应当指出, 480 nm 的峰并不是 Er³⁺ 离子的本征发射, 它可能是激发光通过单色仪产生的二级衍射光, 也可能是激发光的倍频荧光。

3.3 上转换荧光的激发谱

* 由本文作者提供样品, 日本京都产业大学坪井泰住教授研究组测试了荧光寿命随样品温度变化(20 K~300 K)的关系。

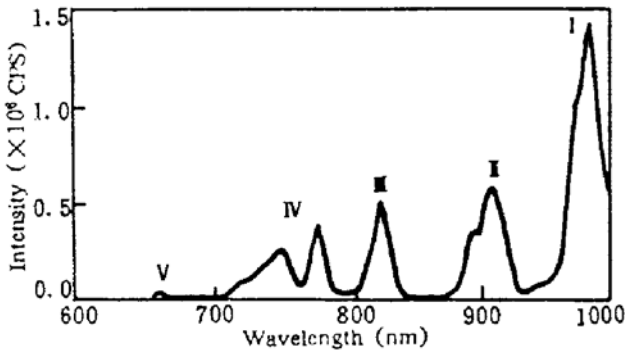


Fig. 4 Excitation spectrum of up-conversion in the Er:LiNbO₃ crystal ($\lambda_{em} = 557 \text{ nm}$)

图 4 为绿色荧光 $\lambda_{em} = 557 \text{ nm}$ (对应 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁) 的激发谱, 图中的激发峰可以分为 I、II、III、IV、V 五组。Er:LiNbO₃ 晶体还可以产生蓝色 ($\lambda_{em} = 410 \text{ nm}$) 和红色 ($\lambda_{em} = 670 \text{ nm}$) 的上转换荧光, 但后二者的强度比绿光发射要弱一些, 它们的激发峰的位置与绿光发射的上转换激发峰一样, 即也可以分为同样的五组。兹将测试得到的这三种上转换荧光的激发峰的峰位列于表 1 之中。

Table 1. Three main up-conversion emission wavelengths and their excitation wavelengths in Er:LiNbO₃ crystal

emission wavelengths (nm)	excitation wavelengths (nm)				
	I	II	III	IV	V
410	none	none	822	774, 750	659
550	984, 972	908, 894	817	774, 749	658
670	983.5, 972	908, 893	817.5	774.5, 749	—

3.4 绿光发射上能级 $4S_{3/2}$ 态的荧光寿命

图 5 为室温下 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁荧光 (557 nm) 的衰减曲线, 所用样品的 Er³⁺ 浓度为 0.6 mol%。根据

$$I = I_0 \exp(-t/\tau_{Lum}) \tag{1}$$

由图 5 直接可得 $\tau_{Lum} \approx 35 \mu\text{s}$ 。图 6 为与图 5 同样的样品的 $^4S_{3/2}$ 态的荧光寿命随样品温度变化

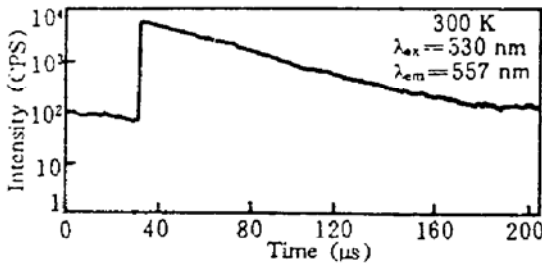


Fig. 5 Decay curve of fluorescence for the transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda_{em} = 557 \text{ nm}$)

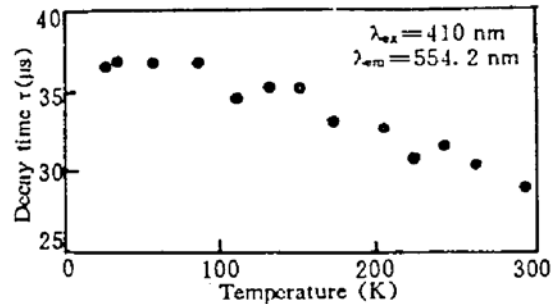


Fig. 6 Temperature dependence of the lifetime of $^4S_{3/2}$ state

的关系曲线 ($\lambda_{em} = 554.2 \text{ nm}$, $T = 20 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$)。由图 7 结果得, 在 $T = 300 \text{ K}$ 时, $\tau_{Lum} = 30 \mu\text{s}$ 。图 5、图 6 两种结果相近, 说明测试结果是可信的。

4 讨 论

4.1 上转换机理

已有许多上转换机理被提出来了^[5], 其中最为常见的是激发态吸收 (ESA) 机制, 由此可以解释激发谱中的第 I、III、V 三组峰。Er:LiNbO₃ 晶体中存在多个长寿命的激发态, 如 $^4I_{13/2}$ 态的寿命达 10 ms 以上^[6], 其他如 $^4I_{11/2}$ 态的寿命也达 ms 的量级, 这就可能造成激发态再吸收。参见图 1, 第 I、III、V 组激发峰的中心波长正好与 $^4I_{11/2}$ 、 $^4I_{9/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 吸收峰的位置一一对应, 说明这三组激发的机制正是激发态再吸收。电子在这三个激发态上再分别吸收一个相

同频率的光子能量而激发到 Er^{3+} 离子的更高能级上，并经过无辐射跃迁而分别到达发光上能级。简而言之，ESA 机制是单光子两步过程，其中间态是一个寿命较长的激发态，其示意图如图 7(a) 所示。

问题产生于如何解释激发谱中第 I、IV 两组激发峰。这两组峰在图 1 所示的吸收谱中找不到相应的吸收峰与之对应，即如果仍按单光子两步过程来解释，这些假定的中间态应在图 1 中 ${}^4I_{11/2}$ 、 ${}^4I_{9/2}$ 、 ${}^4F_{9/2}$ 三个吸收峰之间产生新的吸收峰，但现在不能找到它们。这里有两种可能，即：1) 电子能级与振动能级相耦合，形成了一个中间“虚能级”，但考虑到稀土离子与晶格的耦合作用较弱，这种可能性似乎不大。这也可以从图 6 的测试

结果得到验证，在图 7 中荧光寿命随温度的变化并不显著，证明了稀土离子与晶格间的弱耦合作用。2) 抛弃“中间态”的概念，而直接采用双光子吸收(TPA)的机制，则可初步解释第 I、IV 两组激发的机制，即电子由基态同时吸收两个能量为 $h\omega_1$ 的光子的能量，直接到达高激发态。如果在能级图上能够找到距离基态的能量间隔为 $2h\omega_1$ 的能态的话，则共振吸收使得这种机制成为可能，其过程示意图参见图 7(b)。应当指出的是，ESA 过程和 TPA 过程都是二级过程，如果不作具体分析，很难肯定其中哪一种机制的几率一定是大或小。

4.2 上转换激光发射的可能性

在 Er^{3+} 的上转换发光中，以绿光发射的强度最大，已有不少文献报道，利用掺钕的其他晶体实现了这种绿光发射的上转换激光运转，但它们都是在低温下工作的^[7, 8]。这是由于在其他晶体中， Er^{3+} 的 ${}^4S_{3/2}$ 的荧光有强烈的温度猝灭效应，但图 6 显示了在 $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ 晶体中，这种温度猝灭效应似乎不大，因而为其室温下的激光运转提供了有趣的信息。

在已知 Er^{3+} 离子浓度 N_0 和发光上能级寿命 τ_{Lum} 的情况下，可用下式

$$P_{\text{th}} \approx h\nu_p V N_0 / (2\tau_{\text{Lum}}) \quad (2)$$

估算出实现激光振荡的阈值泵浦功率，式中 ν_p 为泵浦光频率。如果取 V 为 $\varnothing 30 \mu\text{m} \times 2 \text{mm}$ 的圆柱形体积， $\lambda_p = 0.98 \mu\text{m}$ ，利用图 6 的数据，得到 $P_{\text{th}} \approx 5.3 \text{W}$ 。(2) 式实际上是在假定发光效率 $\eta = 100\%$ 的条件下得到的，如计及实际 $\eta < 1$ ，则 P_{th} 应大于此估算值。现在， $0.98 \mu\text{m}$ 红外半导体激光器的输出功率已达 50W (阵列，Douglos 公司)^[9]，实现这一目标的可能性是有的。如果采用峰功率较高的脉冲激光器泵浦，效果会更好，为了降低阈值泵浦功率 P_{th} ，还可设法增大 τ_{Lum} 和提高上转换效率，前者与基质晶体有关，后者则可通过掺入敏化剂解决，例如，同时掺入稀土离子 Yb^{3+} (其吸收峰也在 $0.98 \mu\text{m}$ 附近)，以实现 $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ 之间的能量转移。

参 考 文 献

- [1] E. W. J. L. Oomen, Up-conversion of red light in thulium doped fluoro-zirconate glasses. *J. Luminescence*, 1992, 50(6): 317~332
- [2] R. J. Thrash, L. F. Johnson, Tm^{3+} room temperature up-conversion laser. *Proc. Compact Blue-Green Laser*, Santa, NM, USA., Feb. 1992: ThB3-1/17~ThB-3/19
- [3] R. Brinkmann, W. Sohler, H. Suche, Continuous-wave erbium-diffused LiNbO_3 waveguide laser. *Electron. Lett.*,

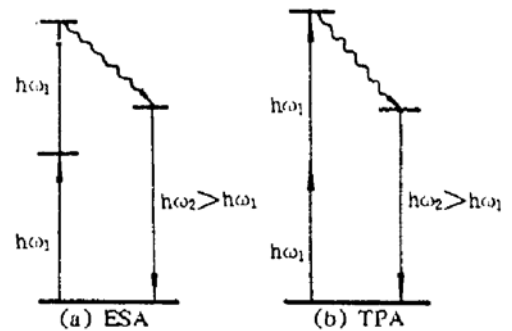


Fig. 7 Two different kinds of the up-conversion mechanisms
(a) Excited state absorption (ESA),
(b) Two photons absorption (TPA)

1991, 27(5) : 415~417

- [4] H. Stange, K. Petermann, G. Huber *et al.*, Continuous-wave 1.6 μm laser action in Er doped garnets at room temperature. *Appl. Phys.*, 1989, B49(3) : 269~273
- [5] F. Auzel, Up-conversion processes in coupled ion systems. *J. Luminescence*, 1990, 45(1~6) : 341~345
- [6] Ruan Yongfeng, Li Baoling, Li Wenrun *et al.*, Spectra, energy levels and up-conversion effect of erbium ions in LiNbO_3 crystal. *Acta Physica Sinica(Oversea Edition)*, 1995, 4(1) : 24~32
- [7] L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, New laser line in the visible from Er^{3+} ions in BaY_2F_8 . *Appl. Phys. Lett.*, 1972, 20(12) : 15~18
- [8] P. Xie, S. C. Rand, Continuous wave model-locked visible up-conversion laser. *Opt. Lett.*, 1972, 17(16) : 1116~1118
- [9] Lasers Optronics' 1992 Technology Awards, *Lasers Optronics*, 1993, 12(3) : 20~21

Up-Conversion Effect of Erbium Doped LiNbO_3 Crystal

Ruan Yongfeng Bian Xiaofeng Li Baoling Li Wenrun

(Physics Department of Tianjin University, Tianjin, 300072)

Taiju Tsuboi Y. Orlovskii

(Kyoto Sangyo University, 603, Papan)

(Received 22 April 1994; revised 21 June 1994)

Abstract The frequency up-conversion effect, the absorption spectra of Er : LiNbO_3 crystal and the lifetime of the $^4S_{3/2}$ state as well as its temperature dependence are reported for the first time in this paper. The up-conversion mechanism and the possibility of laser action of the crystal are discussed.

Key words Er : LiNbO_3 crystal, spectrum, up-conversion.