

YAG 晶体中 Ce^{3+} 对 Er^{3+} 的敏化作用*

黄莉蕾¹ 洪 治² 丘文法² 高志伟^{* *}

1, 中国计量学院光电子研究所, 杭州 310034
2, 浙江大学光科系, 杭州 310027

摘 要 通过求解(Ce, Er)·YAG 和 Er·YAG 的能级跃迁速率方程, 讨论了 Ce^{3+} 对 Er^{3+} 离子的敏化作用。表明掺 Ce^{3+} 可增强 Er^{3+} 离子 1.66 μm 和 2.94 μm 波长的激光强度, 但仅改变 1.66 μm 波长激光粒子数反转, 即 $N_2(^4I_{13/2}) > N_1(^4I_{15/2})$ 与 Er^{3+} 离子浓度的关系。

关键词 敏化作用, 粒子数反转, Er^{3+} 离子浓度。

1 引 言

Ce^{3+} 离子的电子组态为 $4f^1$, 最低激发态是 $5d$, $5d$ 到 $4f$ 态有大的能量间隙。 Ce^{3+} 离子的 $4f$ 到 $5d$ 的吸收带有五个, 均较宽。因此 Ce^{3+} 与其它稀土离子共掺, 有可能提高泵浦能量利用效率。

根据 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 离子在共掺 Ce^{3+} 的 YAG 晶体中的荧光强度高于单掺的 Nd·YAG 和 Er·YAG 中荧光强度, Holloway^[1]、Mares^[2] 和张思远^[3] 等人分别断言 Ce^{3+} 对 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 有敏化作用。 Ce^{3+} 对 Nd^{3+} 的敏化作用, Mares 等人已作过深入研究。本文依据离子能级分布、Dexter 的共振能量转移理论、Judd-Ofelt 近似理论, 试从跃迁速率方程解出 Er^{3+} 离子 $^4I_{15/2}$ 、 $^4I_{13/2}$ 和 $^4I_{11/2}$ 能态粒子数密度 N_1 、 N_2 、 N_3 与 Er^{3+} 离子掺杂浓度 x 的关系, 讨论掺 Ce^{3+} 对 Er^{3+} 离子布居数反转的影响。

2 敏化作用分析

图 1 为 Ce^{3+} 和 Er^{3+} 能级示意图^[4, 5]。 Ce^{3+} 的基态 $4f$ 由 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 两个能级组成, 其能级间隙 $\Delta E \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$, 激发态 $5d$ 在 YAG 晶体中劈裂为 5 个能级, 每个能级均较宽。对应基态到激发态的吸收带有 5 个, 其中心波长为 190、220、260、347 和 489 nm。被激发的 $5d$ 态的较高能级将无辐射跃迁到 $5d$ 的最低能级, 该能级跃迁到基态的量子效率近似为 1。对应到 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 的跃迁是波长范围为 500~700 nm 的双峰宽带。 Er^{3+} 离子的能级丰富, 其中从基态 $^4I_{15/2}$ 跃迁到 $^4F_{7/2}$ 、 $^4S_{3/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 的吸收带与 Ce^{3+} 的 D_2 荧光带重叠。因此 Ce^{3+} 向 Er^{3+} 转移能

* 浙江省自然科学基金资助课题。

* * 中国计量学院 97 届毕业生。

收稿日期: 1997-07-10; 收到修改稿日期: 1997-12-16

量。Ce³⁺ 的吸收带的终止能级比 Er³⁺ 的荧光带的初始能级要高约 1000 cm⁻¹，因此 Er³⁺ 向 Ce³⁺ 的能级反转移可以忽略。根据能级图 1 可以建立如下

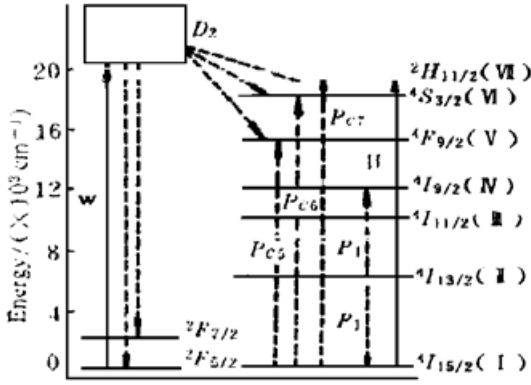


Fig. 1 Energy-levels of Er³⁺ and Ce³⁺ ions and energy transfer diagram

下跃迁速率方程组:

$$N_7 = N_1(W + P_{c7}) - N_7Q_7 = N_1P'_{c7} - N_7Q_7$$

$$N_6 = N_1P_{c6} - N_6Q_6 + N_7Q_{76}$$

$$N_5 = N_1P_{c5} - N_5Q_5 + N_6Q_{65} + N_7Q_{75}$$

$$N_4 = N_2P_1 - N_4Q_4 + N_5Q_{54} + N_6Q_{64} + N_7Q_{74}$$

$$N_3 = -N_3Q_3 + N_4Q_{43} + N_5Q_{53} +$$

$$N_6Q_{63} + N_7Q_{73}$$

$$N_2 = -N_2(Q_2 + 2P_1) + N_3Q_{32} + N_4Q_{42} + N_5Q_{52} +$$

$$N_6Q_{62} + N_7Q_{72}$$

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 \quad (1)$$

式中 W 表征激励速率, Q_{ij} 为 Er³⁺ 第 $i \rightarrow j$ 能级跃迁几率, $Q_i = \sum_j Q_{ij}$, P_1 为 Er³⁺ - Er³⁺ 离子间交叉弛豫 ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{15/2}$) 几率, Q_i 、 Q_{ij} 和 P_1 作者已作过计算^[6]。 P_{c5} 、 P_{c6} 、 P_{c7} 是 Ce³⁺ 与 Er³⁺ 离子之间交叉弛豫几率 $D_2 - ^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, 它可根据 Dexter^[7] 能量共振转移表达式推出, 对于 YAG 晶体可表示为:

$$P_{ci} = (R_{ci}/R)^6/\tau$$

$$R_{ci}^6 = 1.21 \times 10^{-17} E_i^{-4} f_{Ai} S \quad (2)$$

式中 τ 为敏化离子 Ce³⁺ 的荧光寿命 ($\tau = 75 \text{ ns}$)^[4], f_{Ai} 是能量受主离子(激活离子) Er³⁺ 第 i 能级的振子强度(其值可从文献[5]查得, 已列于表 1), E_i 是第 i 能级能量, R 是 Ce³⁺ 和 Er³⁺ 离子间最近的平均距离, $R^6 = R_0^6/x y$, $R_0 = 3.68 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 是 YAG 晶体中最近的 Y³⁺ 离子之间距离, x 和 y 分别是 Er³⁺ 和 Ce³⁺ 离子占据 Y³⁺ 离子格点的原子百分比。 $S = \int g_A(\nu) h_D(\nu) d\nu$ 是能量受主离子吸收线型归一化函数 $g_A(\nu)$ 和能量施主离子荧光线型归一化函数 $h_D(\nu)$ 的重叠积分。在线型函数洛伦兹近似下, 作者推出^[8]:

$$S \approx 4\Delta\nu\Delta\nu_D/\pi^2(4\nu_h^2 + \Delta\nu_D^2)(\nu_h - \nu_D) \quad (3)$$

其中 $\Delta\nu_D = (\Delta\nu_A\Delta\nu_S)^{1/2}$, $\Delta\nu_A$ 和 $\Delta\nu_S$ 分别为吸收带和荧光带的半宽度, $\Delta\nu$ 是吸收带和荧光带重叠宽度, ν_h 是吸收带中心和荧光带中心间隔。表 1 中列出文献[4, 5] 测得的 $\Delta\nu$ 、 ν_h 、 $\Delta\nu_D$ 和从 (3) 式, (2) 式求出的 S 和 P_{ci} 诸值。

Table 1. The parameters $\Delta\nu$, $\Delta\nu_D$, ν_h , S , P_{ci} concerned in Er³⁺ -Ce³⁺ energy transfer and acceptor levels E , oscillator strengths f_{Ai}

accepter levels	$\Delta\nu$ /cm ⁻¹	$\Delta\nu_D$ /cm ⁻¹	ν_h /cm ⁻¹	E /10 ³ cm ⁻¹	S /10 ⁻⁵ cm ⁻¹	f_{Ai} /10 ⁻⁶	P_{ci} /10 ⁷ s ⁻¹
² H _{11/2} (VII)	272	1250	2421	19.2	2.16	2.01	2.07 _{xy}
⁴ S _{3/2} (VI)	64	607	1304	18.4	3.15	0.30	0.538 _{xy}
⁴ F _{3/2} (V)	230	1150	1702	15.3	7.94	2.15	20.1 _{xy}

Table 2. The transition probabilities Q_i, Q_{ij} of Er^{3+} ions and cross relaxation probability P_1 (s^{-1})

Q_7	Q_{76}	Q_{75}	Q_{74}	Q_{73}	Q_{72}	Q_{71}	Q_6	Q_{65}	Q_{64}	Q_{63}	Q_{62}	Q_{61}	
374128	370000	5	120	312	818	2873	7693	6353	60	31	363	886	
Q_5	Q_{54}	Q_{53}	Q_{52}	Q_{51}	Q_4	Q_{43}	Q_{42}	Q_{41}	Q_3	Q_{32}	Q_{31}	Q_2	P_1
11898	9991	45	84	1778	87855	87613	35	207	1590	1500	90	93	$3.15 \times 10^4 x^2$

将表 1 中的参数值代入(1)式, 求稳定态 ($N_0 = N_2 = N_3 = N_4 = N_5 = N_6 = N_7 = 0$) 解, 其中设 Ce^{3+} , Er^{3+} ·YAG 晶体中, Ce^{3+} 取代 Y^{3+} , 其相对浓度 $y = 0.3 \text{ at\%}$, Er^{3+} 取代 Y^{3+} , 其相对浓度为 $x \text{ at\%}$, 这样 $P_1 = 3.15 \times 10^4 x^2$, $P_{c5} = 6.03 \times 10^5 x$, $P_{c6} = 1.614 \times 10^4 x$, $P_{c7} = 6.21 \times 10^4 x$, 又设 $W = 10^2 \text{ s}^{-1}$, 10^3 s^{-1} , 10^4 s^{-1} , 将有关数据代入方程(1), 并注意到 $N = N_0 x$, 求得在 Ce^{3+} 离子掺杂浓度 $y = 0.3\%$ 时, Er^{3+} 离子 ${}^4I_{15/2}$ (I)、 ${}^4I_{13/2}$ (II)、 ${}^4I_{11/2}$ (III) 能级上的粒子数 N_1, N_2, N_3 与 Er^{3+} 离子总数 N_0 之比 $N_1/N_0, N_2/N_0, N_3/N_0$ 随 Er^{3+} 离子掺杂浓度 x 的变化如图 3。为了比较, 还画出单掺 Er ·YAG 相应的曲线, 见图 2。

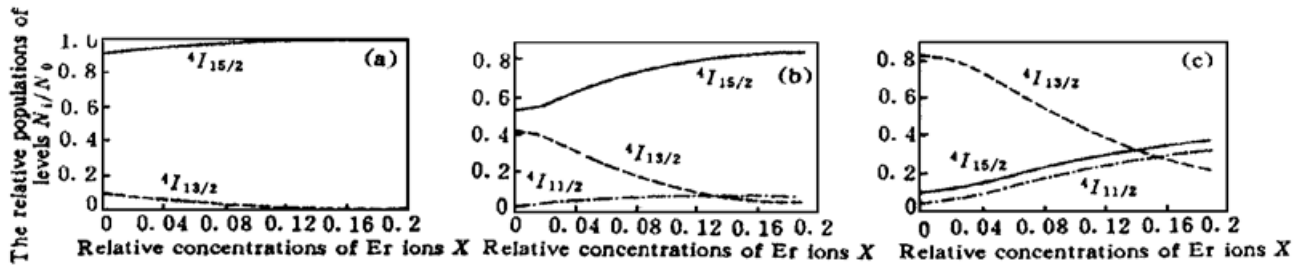


Fig. 2 The curves for the populations N_1, N_2, N_3 of levels ${}^4I_{15/2}, {}^4I_{13/2}, {}^4I_{11/2}$ depending on the concentrations x of Er^{3+} ions in Er ·YAG crystal

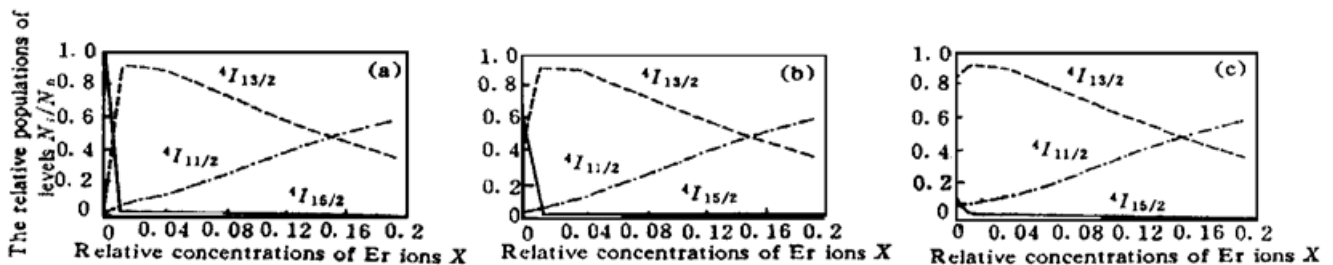


Fig. 3 The curves for the populations N_1, N_2, N_3 of levels ${}^4I_{15/2}, {}^4I_{13/2}, {}^4I_{11/2}$ depending on the concentration x of Er^{3+} ions in Ce, Er ·YAG crystal when the concentration of $Ce^{3+} y = 0.3\%$

3 讨 论

由图 2 和图 3 的比较可见:

1) 在 Er ·YAG 中: 当 $W < 10^3 \text{ s}^{-1}$ 时, 无论 Er^{3+} 离子掺杂为多少, 都不能形成粒子数反转 $N_3 > N_2$ 和 $N_2 > N_1$, 即当激发速率不十分大时, 不会产生 $1.6 \mu\text{m}$ 和 $2.94 \mu\text{m}$ 波长激光。掺杂 Ce^{3+} 离子使 Er^{3+} 离子基态 (${}^4I_{15/2}$) 上的粒子数明显减少, 当 $W > 10^2 \text{ s}^{-1}$ 时, 即可形成粒子数反转 $N_3 > N_2$ 和 $N_2 > N_1$, 因此大大地降低了激光阈值。这与 Ce^{3+} 离子吸收线较宽, 有利提高泵浦效率, 使基态粒子数减少有关。

2) 在 Er ·YAG 中掺杂 Ce^{3+} 离子对于 $2.94 \mu\text{m}$ 波长激光(对应 ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$ 跃迁) 粒子数反转(即 $N_3 > N_2$) 的 Er^{3+} 掺杂浓度条件 $x > 15\%$, 影响不大。而对 $1.6 \mu\text{m}$ 波长激光(对应 ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ 跃迁) 粒子数反转(即 $N_2 > N_1$) 的 Er^{3+} 掺杂浓度条件影响很大。在单掺 Er ·YAG

中: 当 $W = 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时, 粒子数反转的条件为 $x < 14\%$ 。在 Er·YAG 中掺杂 Ce^{3+} 离子后, Er^{3+} 离子掺杂浓度 x 为任意值, 只要 $W > 10^3 \text{ s}^{-1}$, 均有 $N_2 > N_1$ 粒子数反转, Er^{3+} 离子最佳掺杂浓度 $x_{op} \sim 1\%$ 。在 $W = 10^2 \text{ s}^{-1}$ 时, $N_2 > N_1$ 粒子数反转条件为 $x > 0.8\%$ 。

3) 掺杂 Ce^{3+} 离子使 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 和 $^4I_{11/2}$ 能级粒子数 N_2 和 N_3 增加, 尤其是泵浦速率小时。而掺 Ce^{3+} 离子又使基态的粒子数减少, 因此, 反转粒子数大大增加。所以加入 Ce^{3+} 可增强 Er^{3+} 离子 $1.6 \mu\text{m}$ 和 $2.94 \mu\text{m}$ 波长激光的强度。

结果表明: Ce^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子敏化作用很明显, 可使 Er^{3+} 离子 $1.6 \mu\text{m}$ 和 $2.94 \mu\text{m}$ 波长激光的强度增强, 激光阈值降低, 对于 $1.6 \mu\text{m}$ 激光还去除了掺杂浓度的限制, 这使 Ce, Er·YAG 晶体可成为双波长激光晶体。

参 考 文 献

- [1] W. W. Jr. Holloway, M. Kestigian, Optical properties of cerium actived garnet crystals. *J. Opt. Soc. Am.*, 1969, **59**(1) : 60~ 63
- [2] J. Marš, B. Jacquier, C. Pédrini *et al.*, energy transfer mechanisms between Ce^{3+} and Nd^{3+} in YAG·Nd, Ce at low temperature. *Rev. Phys. Appl.*, 1987, **2** : 145~ 152
- [3] 于亚琴, 王庆元, 张思远, Er·YAG 激光晶体的光谱特性. 中国激光, 1993, **20**(2) : 152~ 155
- [4] R. R. Jacobs, W. F. Krupke, M. J. Weber, Measurement of excited-state-absorption loss for Ce^{3+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and implications for tunable 5d- 4f rare-earth lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**(5) : 410~ 412
- [5] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*. Springer-Verlag, New York, 1981 : 403
- [6] 黄莉蕾, 纪元新, 陈晓竹, Er·YLF 晶体中 Er^{3+} 离子的光谱特征. 光学学报, 1996, **16**(12) : 1708~ 1713
- [7] 李玉润, 黄莉蕾, (Cr, Tm, Ho)·YAG 晶体中 Tm^{3+} 离子的中介能量转换作用. 中国计量学院学报, 1997, SUM. 14(1) : 26~ 34
- [8] D. L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5) : 836~ 850

Sensitization Effect of Ce^{3+} to Er^{3+} in YAG Crystal

Huang Lilei¹ Hun Zhi² Qiu Wenfa² Gao Zhiwei

[1, Opto-Electronics Institute, Chinese Academy of Metrology, Hangzhou 310034]
[2, Department of Optical Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027]

(Received 10 July 1997; revised 16 December 1997)

Abstract The sensitive effect of cerium to erbium ions has been analyzed by solving the rate equations of level transition in Ce, Er·YAG and Er·YAG crystals. It is shown that this effect increases the laser intensity at wavelengths both 1.66 and $2.94 \mu\text{m}$, but only changes the relation between the population inversion of $^4I_{13/2}$ and $^4I_{15/2}$ levels and the concentration of Er^{3+} ions.

Key words sensitization effect, population inversion, concentration of Er^{3+} ions.