

Yb, Er·YAG 中能量上转换过程研究*

黄莉蕾

(中国计量学院光电子研究所, 杭州 310034)

洪 治

(浙江大学光学工程系, 杭州 310027)

摘要 计算了 Yb, Er·YAG 晶体中 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子之间交叉弛豫几率, 分析了 Yb, Er·YAG 晶体中能量上转换过程。通过求解跃迁速率方程, 得出了 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子的最佳掺杂浓度。

关键词 Yb, Er·YAG 晶体, 交叉弛豫, 能量上转换。

1 引言

波长在可见光范围的激光器, 在光显示器、光记录、生物诊断和水下通讯等方面有广泛的应用。实现可见固体激光的有效途径之一是在掺稀土离子(如 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 等)的激光晶体(或玻璃)中共掺 Yb^{3+} 离子。它可吸收波长约为 $1 \mu\text{m}$ 的近红外光, 两个 Yb^{3+} 离子相互作用将吸收的能量转移给共掺的被激发的稀土离子, 通过稀土离子激发态再吸收, 激发到更高的激发态, 就辐射出可见荧光。这种称为能量上转换的过程, 早在 70 年代就有研究。近年来波长约 $1 \mu\text{m}$ 的半导体激光器已商品化, 使得实现结构紧凑的全固化可见光激光器成为可能, 因此再次引起对 Yb^{3+} 离子敏化作用研究的兴趣。美国 Floride 大学、California 大学的学者已有实验研究^[1, 2]。我们曾测定了 Ce, Er·YAG 晶体的吸收谱^[3], 根据 Judd-Ofelt 理论^[4]计算了辐射跃迁几率 A_{ij} 、无辐射跃迁几率 W_{ij} , 应用 Dexter 理论^[5]计算了交叉弛豫几率等光学参量, 通过跃迁速率方程的求解, 得到在 Ce^{+3} 敏化离子作用下 Er^{3+} 离子各能态的布居数, 评述了双掺晶体的光学性能。本文则报道应用相同原理分析 Yb, Er·YAG 光学性能得到的结果, 从更深层次揭示通过离子间能量上转移作用, 由近红外光转化成可见光的强度与敏化离子浓度和激励光强度的关系, 为选择 Yb, Er·YAG 激光晶体作参考。

2 理论分析

2.1 能级速率方程

根据 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的能级并参考文献[6], Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子之间主要有 4 对交叉弛豫, Er^{3+} 离子之间主要有 2 对交叉弛豫, 如图 1 所示。图中粗线表示对 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的激发,

* 浙江大学重点实验室资金资助课题(LM 01-9806)。

收稿日期: 1999-03-18; 收到修改稿日期: 1999-05-10

[1, 2, 3, 4] 表示 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 之间交叉弛豫, P_1 、 P_2 表示 Er^{3+} 离子之间的交叉弛豫几率。为了清楚起见, 未画出各能级向下能级的辐射和无辐射跃迁。由图 1 可列出 Er^{3+} 离子的跃迁速率方程如下:

$$\begin{aligned}\frac{dN_7}{dt} &= -Q_7N_7 + P_{c2}N_3, \\ \frac{dN_6}{dt} &= Q_{76}N_7 - (Q_6 + P_{c3})N_6 + P_2N_4, \\ \frac{dN_5}{dt} &= Q_{75}N_7 + Q_{65}N_6 - Q_5N_5 + P_{c4}N_2, \\ \frac{dN_4}{dt} &= Q_{74}N_7 + Q_{64}N_6 + Q_{54}N_5 - (Q_4 + P_2)N_4 + P_1N_2, \\ \frac{dN_3}{dt} &= Q_{73}N_7 + Q_{63}N_6 + Q_{53}N_5 + Q_{43}N_4 - (Q_3 + P_{c2})N_3 + (W + P_{c1})N_1, \\ \frac{dN_2}{dt} &= Q_{72}N_7 + (Q_{62} + P_{c3})N_6 + Q_{52}N_5 + Q_{42}N_4 + Q_{32}N_3 - (Q_2 + 2P_1 + P_2 + P_{c4})N_2, \\ N &= N_7 + N_6 + N_5 + N_4 + N_3 + N_2 + N_1,\end{aligned}\quad (1)$$

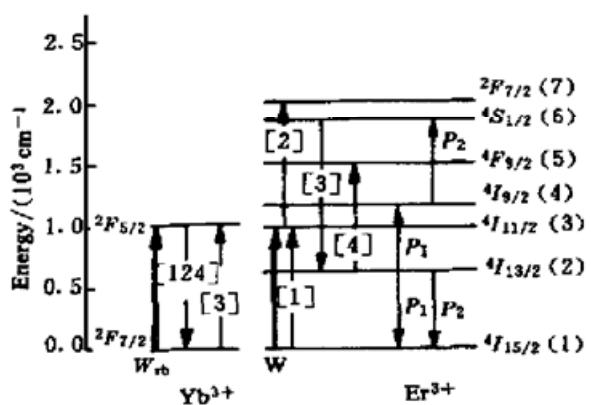


Fig. 1 Scheme on levels of Yb, Er-YAG and cross-relaxations

式中 N_i 为 Er^{3+} 离子第 i 能级(见图 1)的布居数密度, P_{ci} 为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的第 i 个交叉弛豫几率。 $Q_{i,j}$ 为从第 i 能级向第 j 能级的跃迁几率, 根据定义, $Q_{ij} = A_{i,j} + W_{i,i-1}$, 其中 $A_{i,j}$ 为第 i 能级向第 j 能级辐射跃迁几率, $W_{i,i-1}$ 为第 i 能级向最近的下能级无辐射跃迁几率; Q_i 为从第 i 能级向所有的下能级的跃迁几率, 即 $Q_i = \sum_j Q_{i,j}$, 本文作者曾在文献[7] 已将这些光谱参数计算到第 5 能级, 现用文献[7] 的方法继续算到第 7 能级, 并列于表 1。 W 为抽运光对 Er^{3+} 离子的抽运速率, $W = \theta W_0$, W_0 是抽运光的抽运速率,

$\theta = \frac{\alpha_E}{\alpha_E + \alpha_Y}$ 是 Er^{3+} 离子对抽运光的相对吸收截面,

α_E 和 α_Y 分别是 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的吸收截面。

Table 1. Optical parameters of Er^{3+} ions on transition probability

upper	$F_{3/2}$						$S_{1/2}$				
lower	$S_{3/2}$	$F_{3/2}$	$I_{1/2}$	$I_{11/2}$	$I_{13/2}$	$I_{15/2}$	$F_{3/2}$	$I_{1/2}$	$I_{11/2}$	$I_{13/2}$	$I_{15/2}$
Q_{ij}/s^{-1}	94455	5	118	306	779	2810	6193	61	30	352	889
Q_i/s^{-1}	98437						7526				
upper	$F_{3/2}$						$I_{3/2}$	$I_{11/2}$			
lower	$I_{1/2}$	$I_{11/2}$	$I_{13/2}$	$I_{15/2}$	$I_{11/2}$	$I_{13/2}$	$I_{15/2}$	$I_{13/2}$	$I_{15/2}$	$I_{15/2}$	$I_{15/2}$
Q_{ij}/s^{-1}	9991	45	84	1778	87613	35	207	1500	90	93	
Q_i/s^{-1}	11898						87855	1590			

2.2 能量转移分析

离子间能量转移有共振和非共振两种。 P_{c1} 和 P_{c2} 分别是 Yb^{3+} 离子 $F_{3/2} \rightarrow F_{3/2}$ 跃迁与 Er^{3+} 离子 $I_{15/2} \rightarrow I_{11/2}$ 和 $I_{11/2} \rightarrow F_{3/2}$ 跃迁之间交叉弛豫几率。能级对之间的能量的差值不到 200 cm^{-1} , 属于

共振式交叉弛豫。可根据 Dexter 理论^[5]在电偶极矩互作用近似下导出的下述公式^[8]计算,

$$P_{ci} \approx P_{dd} = \frac{8\pi^2 e^4}{3h^2 c g_i g_k R^6} \left(\frac{n^2 + 2}{3n}\right)^4 f_i |r|f_j\rangle^2 f_k |r|f_e\rangle^2 S, \quad (2)$$

式中 g_i 和 g_k 分别为第 i 和第 k 能级简并度。荧光寿命 τ 、振子强度 f 与矩阵元 $f_i |r|f_j\rangle$ 有关, 并将 YAG 晶体的折射率 n 、电子的电荷 e 、质量 m 及光速 c 和普朗克常数 h 代入, 则有:

$$P_{ci} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_c}{R}\right)^6, \quad (3)$$

$$R_c^6 = 1.21 \times 10^{-17} (\Delta E_D)^{-4} f_A S, \quad (4)$$

式中 R 是能量施主 Yb^{3+} 离子与能量受主 Er^{3+} 离子之间的最近平均距离, $R^6 = R_0^6/(xy)$, $R_0 = 3.68 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 是 YAG 晶体中 $\text{Y}^{3+}-\text{Y}^{3+}$ 离子的最近距离, x 和 y 分别是 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子取代 Y^{3+} 离子的原子百分比。 $\tau_D = 1.1 \text{ ms}$ ^[2], 是施主离子 Yb^{3+} 的 $F_{5/2}$ 态的荧光寿命, ΔE_D 是施主 Yb^{3+} 的 $F_{5/2}$ 与 $F_{3/2}$ 能级之差。 f_A 是受主 Er^{3+} 离子相应跃迁的振子强度, 分别为 0.3×10^{-6}

和 0.86×10^{-6} ^[6]。 $S = \int_{-\infty}^{\infty} g_A(\tilde{\nu}) h_s(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ 是施主离子归一化荧光线形函数 $h_s(\tilde{\nu})$ 与受主离子归一化吸收线形函数 $g_A(\tilde{\nu})$ 的重叠积分, $\tilde{\nu}$ 为波数。在荧光带和吸收带为洛伦兹线型近似且重合时, $S \approx \frac{1}{\pi \Delta \tilde{\nu}}$ ^[9]。其中 $\Delta \tilde{\nu}$ 是荧光带和吸收带中较宽的带宽, 为 Yb^{3+} 的荧光带宽。 $S \approx 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 。将这些数据代入(3)式和(4)式, 结果列于表 2。

P_{c3} 和 P_{c4} 是 Yb^{3+} 离子 $F_{5/2} \rightarrow F_{3/2}$ 与 Er^{3+} 离子 $S_{1/2} \rightarrow I_{13/2}$ 跃迁之间和 Yb^{3+} 离子 $F_{5/2} \rightarrow F_{3/2}$ 与 Er^{3+} 离子 $I_{13/2} \rightarrow F_{3/2}$ 跃迁之间交叉弛豫。 P_{c3} 是能量反转移。它们之间的能级差均大于 1400 cm^{-1} , 属于非共振式能量转移。可用 Miyakawa 从理论上推出的下式计算^[10]:

$$P(\delta E) \approx P(0) \exp(-\beta \delta E), \quad (5)$$

式中 $P(0)$ 为共振式能量转移几率, δE 为两对跃迁的能量差, 常数 β 为

$$\beta = \alpha - \frac{\ln(1 + g_b/g_a)}{hv'}, \quad (6)$$

v' 为晶体声子的截止频率, 对 YAG 晶体 hv' 为 700 cm^{-1} 。 α 为表征无辐射跃迁的常数, 与基质晶体有关, 对 YAG, $\alpha = 3.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{[11]}$ 。设 $g_a = g_b$, 得到 P_{c3} 和 P_{c4} 也列入表 2。

P_1 和 P_2 分别是 Er^{3+} 离子之间 $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ 与 $I_{13/2} \rightarrow I_{3/2}$ 跃迁之间和 $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ 与 $I_{3/2} \rightarrow S_{1/2}$ 跃迁之间的交叉弛豫几率。根据(3)式和(4)式计算。结果也列入表 2。

Table 2. Cross-relaxations between Er^{3+} ions and between Yb^{3+} and Er^{3+} in Yb, Er-YAG crystal

P_{c1}	P_{c2}	P_{c3}	P_{c4}	P_1	P_2
$F_{5/2} \rightarrow F_{3/2}$	$F_{5/2} \rightarrow F_{3/2}$	$F_{5/2} \rightarrow F_{3/2}$	$F_{5/2} \rightarrow F_{3/2}$	$I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$	$I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$
$I_{15/2} \rightarrow I_{11/2}$	$I_{11/2} \rightarrow F_{3/2}$	$S_{1/2} \rightarrow I_{13/2}$	$I_{13/2} \rightarrow F_{3/2}$	$I_{13/2} \rightarrow I_{3/2}$	$I_{3/2} \rightarrow S_{1/2}$
$5.9 \times 10^4 xy$	$1.7 \times 10^5 xy$	$0.44 \times 10^4 xy$	$0.23 \times 10^4 xy$	$3.1 \times 10^4 x^2$	$6.0 \times 10^4 x^2$

表中的 x 、 y 分别为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子取代 Y^{3+} 离子的原子百分比。稳态条件下,

$$\frac{dN_7}{dt} = \frac{dN_6}{dt} = \frac{dN_5}{dt} = \frac{dN_4}{dt} = \frac{dN_3}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = 0,$$

将上面计算的 $Q_{i,j}$ 、 Q_i 、 P_i ($i = 1, 2$)、 P_{ci} ($i = 1, 2, 3, 4$) 等参量代入, 解稳态条件下跃迁速率方程, 能级 $I_{15/2}$ 、 $I_{13/2}$ 、 $I_{11/2}$ 、 $F_{3/2}$ 、 $S_{1/2}$ 的布居数密度 N_i 是 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子取代 Y^{3+} 离子的原子百分比 x 和 y 及抽运速率 W 的函数。

3 讨 论

3.1 荧光强度与 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子取代 Y^{3+} 离子的原子百分比及抽运速率的关系

荧光强度 I_i 和波长 λ_i 可用下式估计：

$$\left. \begin{aligned} \lambda_i &= 1/(E_i - E_1), \\ I_i &= (E_i - E_1)(N_i - N_1)Q_{ii}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

可见荧光对应能级 $6(S_{1/2})$ 、 $5(F_{3/2})$ 向能级 $1(J_{15/2})$ 的跃迁，相应的能级差 $E_6 - E_1$ 和 $E_5 - E_1$ 分别为 $18.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 和 $15.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ^[1,3]，对应的波长 λ_6 和 λ_5 分别约为 $0.54 \mu\text{m}$ 和 $\sim 0.65 \mu\text{m}$ 。 Q_{61} 和 Q_{51} 从表 1 可得，与晶体中掺杂离子浓度和抽运光激励速率关系不大。因此通过讨论 $N_i - N_1 (i = 5, 6)$ 与 x 、 y 和 W 的关系，就可以了解绿荧(激)光和红荧(激)光强度的变化。

将表 1 和表 2 中的数据代入(1)式，并注意到总粒子数 $N = N_{ox}$ ，用计算机进行数值求解，结果示于图 2、图 3 和图 4。图 2 为原子数分数 $y = 0.05$ ， $W = 10^4 \text{ s}^{-1}$ 条件下， $(N_i - N_1)$ 与 x (原子数分数) 的关系。图中可见， $(N_i - N_1)$ 随 x 近似按平方(约 1.8) 规律增加。

图 3 为原子数分数 $x = 0.3$ ， $W = 10^4 \text{ s}^{-1}$ 条件下， $(N_i - N_1)$ 与原子数分数 y 的关系。由图看到，当 $y = 0$ 时， $(N_i - N_1)$ 为零。 $(N_i - N_1)$ 随 y 增加，但其增加比随 x 增加缓慢，并逐渐变为线性增加，然后趋于饱和。

图 4 中两条曲线是原子数分数 $y = 0.5$ 和 $x = 0.3$ 条件下， $(N_i - N_1)$ 随 W 增加的关系。 $y = 0$ 时， N_5, N_6, N_1 均很小，图中未能画出，表明 Er^{3+} 离子之间的能量上转换作用很小。

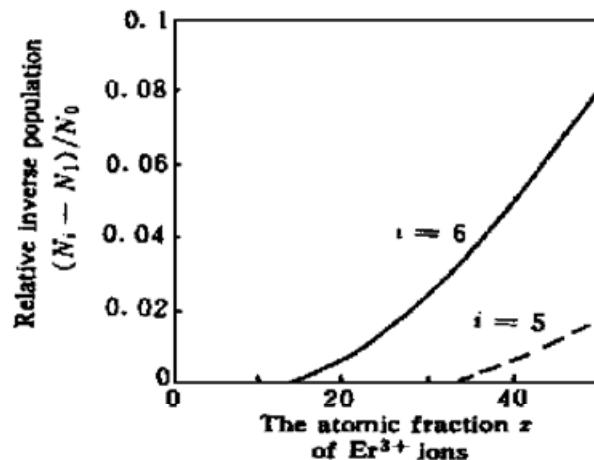


Fig. 2 Relative inverse population versus relative atomic fraction x of Er^{3+} at the wavelength of the red and green fluorescence. The atomic fraction y of Yb^{3+} is 0.05, and the pump-rate W is 10^4 s^{-1}

但 $W > 10^5 \text{ s}^{-1}$ 以后，基本不再增加。 $y = 0$ 时， N_5, N_6, N_1 均很小，图中未能画出，表明 Er^{3+} 离子之间的能量上转换作用很小。

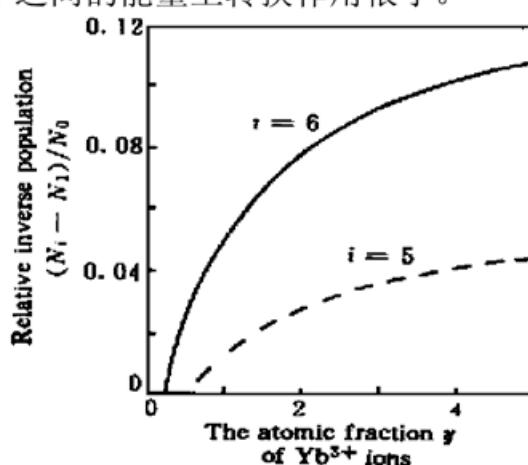


Fig. 3 Relative inverse population versus relative atomic fraction y of Yb^{3+} at the wavelength of the red and green fluorescence. The atomic fraction x of Er^{3+} is 0.3, and the pump-rate W is 10^{-4} s^{-1}

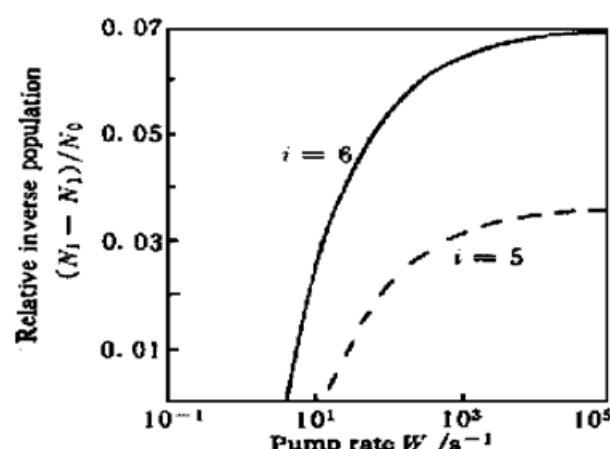


Fig. 4 Relative inverse population versus pump-rate W at the wavelength of the red and green fluorescence

3.2 与实验结果比较

在用 970 nm 光激发 Yb、Er 共掺的晶体发射红、绿荧光的这种激发态再吸收、能量上转移的过程中, 荧光强度随 Er^{3+} 原子数分数 x 和 Yb^{3+} 原子数分数 y 的变化规律与文献[12]中的图 4 相似。Brown 等^[12]在研究 Er^{3+} , Yb^{3+} -YLF₄ 晶体的实验中发现荧光强度随 Er^{3+} 原子数分数增加近似为 2.5 次方幂。该荧光强度随 Yb^{3+} 原子数分数 y 增加比随 Er^{3+} 原子数分数增加缓慢, 并逐渐趋于饱和。Yeh 等^[13]在研究 Tm, Yb-BaF/ThF₄ 玻璃的能量上转移实验中得到可见荧光强度随激发强度(相当于本文中的 W) 以 1.97 倍增加。这与本文由理论计算的图 4 中 $W < 10^5 \text{ s}^{-1}$ 段基本相同。而在 $W > 10^5 \text{ s}^{-1}$ 段可认为入射光子足够多时, 可见荧光则逐渐不随入射光强增强而增强。

3.3 定性解释

上述规律可以理解如下: Yb^{3+} 与 Er^{3+} 离子之间能量上转换作用是指 Yb^{3+} 将从光抽运吸收的能量经过二次转移给了 Er^{3+} , 使它从基态跃迁到激发态 $F_{11/2}$, 再跃迁到更高的激发态 $F_{3/2}$, 随后很快无辐射跃迁到 $F_{1/2}$ 、 $S_{1/2}$ 能级, 然后去激辐射出红、绿荧光的作用。因此, 可见荧光的强度 I_i 与 Er^{3+} 体积分子数平方 (x^2) 有关(见图 2), 还与激励到 Yb^{3+} 的 $F_{3/2}$ 能级上的粒子数密度 n_2 有平方关系。根据 Yb^{3+} 的二能级跃迁速率方程:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} &= W' n_1 - (A_{21} + \sum_i P_{ci}) n_2, \\ n_1 + n_2 &= y N_0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

在稳态下可得出:

$$n_2 = \frac{y N_0}{1 + (A_{21} + \sum_i P_{ci}) / W'}, \quad (9)$$

式中 n_1 、 n_2 分别为 Yb^{3+} 的 $F_{3/2}$ 、 $F_{1/2}$ 能级上的粒子数密度, A_{21}' 为 Yb^{3+} 离子从 $F_{3/2}$ 跃迁到 $F_{1/2}$ 的几率, $W' = \tilde{w} W_0$ 是抽运光对 Yb^{3+} 的抽运速率。 \tilde{w} 为 Yb^{3+} 的相对吸收系数, $\tilde{w} = \alpha_Y / (\alpha_Y + \alpha_E)$, 即 $W + W' = W_0$ 。注意到 A_{21}' 与 y 有关, 在 x 一定时, 可将(9)式改写为:

$$n_2 = \frac{y N_0}{[1 + F(y) / W_0]} \approx y N_0 [1 - F(y) / W_0], \quad (10)$$

式中

$$F(y) = [A_{21}(y) + \sum_i P_{ci}] / \tilde{w}.$$

从(10)式得知 n_2 随 y 增加逐渐偏离线性关系, 因此, 红、绿荧光强度 I_i 随 y 的增加趋缓, 如图 3 所示。当激励速率 $W_0 \gg F(y)$ 时, $n_2 \sim y N_0$, 与 W_0 无关, 即 $N_i - N_1$ 不再随 W' 而增加, 见图 4。

结 论 由以上分析、计算及与实验比较可见, 基于能级跃迁速率方程导得的敏化离子的能量上转移作用的规律能深层次地揭示:

- 1) 荧光强度与激活离子浓度 x 近似平方关系。
 - 2) 荧光强度也随敏化离子浓度 y 增加而增强, 但从平方关系逐渐变为线性关系, 然后趋于饱和。
 - 3) 荧光强度也随激励速率 W_0 增加而增强, 但存在激励速率极值。
- 这些规律对选择激光晶体的掺杂成分和激励光源的参量等很有参考价值。

参 考 文 献

- [1] Zhang X X, Bass M, Chai B H T. Spectroscopy of Yb, Ho co-doped KYF₄ and its application as up-conversion green laser. *Proc. SPIE.*, 1993, **1863**: 123~ 125
- [2] Lacovara P, Chai H K, Wang C A et al.. Room-temperature diode-pumped Yb ·YAG laser. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(14) : 1089~ 1090
- [3] 黄莉蕾, 洪治, 丘文法等. YAG 晶体中 Ce³⁺ 对 Er³⁺ 的敏化作用. 光学学报, 1998, **18**(4) : 503~ 506
- [4] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3) : 750~ 761
- [5] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Appel. Chem.*, 1953, **21**(5) : 836~ 850
- [6] Kamiskii A A, Antipenko B M. *Multilevel Operating Schemes of Crystalline Lasers*. Moscow: Moskow Nauka Press, 1989. 215
- [7] 黄莉蕾, 纪元新, 陈晓竹. Er ·YLF 晶体中 Er³⁺ 离子的光谱特性. 光学学报, 1996, **16**(12) : 1708~ 1712
- [8] 张思远, 任金生. Er_xY_{1-x}AlO₃ 晶体的荧光动力学研究. 物理学报, 1990, **39**(2) : 312~ 318
- [9] 黄莉蕾. YAG 晶体中 Tm³⁺ 离子特性分析. 光学学报, 1996, **16**(4) : 420~ 425
- [10] Miyakawa T, Dexter D L. Phonon side-bands, multiphonon relaxation of excited states and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Phys. Rev. (B)*, 1970, **1**(7) : 2961~ 2969
- [11] Moss H W. Spectroscopic relaxation process of rare-earth ions in crystals. *J. Luminescence*, 1970, **1**, 2 : 106~ 121
- [12] Brown M R, Shand W A. Quantum counter action in Er³⁺ ·Yb³⁺ doped LiYF₄. *J. Phys. C (Solid State Phys.)*, 1969, **2**(11) : 1908~ 1915
- [13] Yeh D C, Sibley W A, Suscavage M I. Efficient frequency upconversion of Tm³⁺ ions in Yb³⁺ doped barium thorium fluoride glass. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(9) : 4644~ 4648

Study on Energy Up-Conversion Processes in Yb, Er ·YAG Crystal*

Huang Lilei

(Optoelectronic Institute, China Institute of Metrology, Hangzhou 310034)

Hong Zhi

(Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 18 March 1999; revised 10 May 1999)

Abstract The probabilities of the cross-relaxation between Yb³⁺ and Er³⁺ ions in Yb, Er ·YAG crystal are calculated. The energy up-conversion processes in this crystal are analyzed. By solving transfer rate-equations, the optimums doped concentration of Yb³⁺ and Er³⁺ ions are obtained.

Key words Yb, Er ·YAG, cross-relaxation, energy up-conversion.

* Project supported by the State Key Laboratory of Zhejiang University, China, under Grant No. LM01-9806.