

共掺稀土离子对 Er^{3+} 激活中红外激光晶体光谱性能的影响张保童^{a,b} 王 燕^{a*} 李坚富^a 游振宇^a 夏侯平^a朱昭捷^a 徐金龙^a 涂朝阳^a 王鸿雁^c

("中国科学院福建物质结构研究所,中国科学院光电材料化学与物理重点实验室 福州 350002;

^b福建师范大学材料科学与工程学院 福州 350007; ^c青岛海泰光电技术有限公司 山东 青岛 266107)

摘 要 Er^{3+} 掺杂的晶体能够产生 2.7~3.0 μm 波段中红外激光,在激光医疗、光通讯、环境探测和光电对抗等领域具有重要的应用。基于本课题组近年来开展的 Er^{3+} 激活中红外激光晶体的相关工作,本文综述了共掺稀土离子对 Er^{3+} 激活晶体光谱性能的影响:包括敏化离子 Cr^{3+} 、 Yb^{3+} 等的敏化作用增强了 Er^{3+} 的特征吸收峰;退激活离子 Pr^{3+} 、 Ho^{3+} 等的退激活效应抑制了自终态瓶颈效应;以及共掺 Nd^{3+} 所起的敏化和退激活双重作用,并对中红外激光的研究趋势和前景进行了展望。

关键词 钇离子;中红外激光晶体;光谱性能;敏化离子;退激活离子

中图分类号:O644.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)09-0994-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.09.160231

激光是受激辐射而放大的光^[1],有相当一部分掺稀土的晶体可产生中红外激光,其中钇离子(Er^{3+})的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁在不同的基质中可产生2.7~3 μm 波段的激光^[2-3],具有广阔的应用前景。Godard^[4]研究了 $\text{Er}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 晶体的 2.94 μm 激光发射、 $\text{Er}:\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (YSGG) 和 $\text{Er}:\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GSGG) 晶体的 2.7 或 2.79 μm 激光发射及 $\text{Er}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 晶体的 2.82 μm 激光发射等,这些波段与水的强吸收峰位置重叠,是精细外科手术理想的工作波段。而 2.7 μm 激光在石英光纤中传输损耗比目前在激光手术中应用较广的 2.94 和 2.1 μm 激光小,且对人体组织损伤也较小,因而在激光医疗中具有更广阔的应用前景^[5]。此外,2.7 μm 激光经过有效的光参量振荡过程,可获得有 2 个大气窗口的 3~14 μm 激光输出^[6-7],在满足空间高技术应用的同时,还可用于大气层内的光电对抗、环境污染检测及反恐等领域^[4]。虽然 2.7~3.0 μm 波段(如 2.94 μm 、2.79 μm 等)的激光在医疗和空间技术等重要领域有着广阔的应用前景,但是已知的这些波段的激光晶体仍存在一些不足,如 Er^{3+} 在红外波段的特征吸收峰比较弱,使得晶体对泵浦光的吸收效率不高; Er^{3+} 下能级 $^4I_{13/2}$ 的荧光寿命远大于上能级 $^4I_{11/2}$ 的荧光寿命,产生自终态效应,影响了晶体材料激光效率的提高^[8-10]。针对这些问题,我们根据 Er^{3+} 激活离子的能级结构和上下能级寿命,选择出与它们上、下能级有相近能级结构的稀土离子进行共掺杂,实现激活离子与共掺杂离子之间在晶体中的相互能级耦合和能量传递,使得基质晶体中激活离子的吸收增强,减少下能级粒子数从而获得合适的下能级寿命,抑制自终态效应,有助于提高掺杂稀土离子的激光晶体中红外激光输出的效率和功率。近年来,本课题组在 Er^{3+} 激活 2.7~3.0 μm 波段中红外激光晶体方面开展了大量的研究工作^[5-8,11-19],采用提拉法生长出了一系列 Er^{3+} 激活及稀土离子共掺的激光晶体,系统地研究了这些晶体的物化、光谱性能和激光性能。其中,GGG 和 $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (SGGM) 晶体作为其中两种典型的激光基质材料,具有优秀的物化、热学和光学性能等。

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 与商业化晶体 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 均属石榴石结构,立方晶系,空间群为 $\text{O}_h^3\text{-Ia3d}$,晶胞参数 $a = 1.238 \text{ nm}$ 、 $Z = 8$ 和 $d = 7.09 \text{ g/cm}^3$ ^[14]。作为激光基质材料,它具有较高的热导率、较低的热光效应和较低的声子能量(约 604 cm^{-1}),中红外透过波段至 6.5 μm ,物化性能良好,不溶于强酸强碱,激光损伤

2016-06-01 收稿,2016-06-28 修回,2016-06-29 接受

国家自然科学基金(51472240,91122033)、山东大学功能晶体材料及器件教育部重点实验室开放课题项目(JG1403)、中国科学院长春应用所稀土资源利用国家重点实验室开放课题基金(RERU2015018)和中国科学院福建物构所结构化学国家重点实验室(20160012)资助

通讯联系人:王燕,副研究员;Tel:0591-83173412;Fax:0591-83173068;E-mail:wy@fjirsm.ac.cn;研究方向:晶体生长和性能

阈值高^[14]。GGG 熔点为 1750 ℃,同成分熔化,可采用提拉法生长获得晶体^[14]。Gd³⁺ 和三价稀土离子的半径比较接近,十二面体格位中可掺入稀土离子,八面体格位中可掺入 Cr³⁺。与 YAG 晶体(熔点 1910 ℃)相比,GGG 的熔点较低,没有小面生长问题,而且声子能量低。近年来,随着激光二极管(LD)技术的进步,由于 GGG 具有优异的特性,使其在全固化高功率激光器领域中的地位越来越重要,被美国劳伦斯利夫莫尔国家实验室选为固体热容激光武器的激光工作介质。

SrGdGa₃O₇(SGGM)属于黄长石结构 ABC₃O₇(A = Ca, Sr, Ba; B = Gd, La)系列晶体家族中的一员,其空间群为 P4₂m,属于四方晶系,熔点 1600 ℃,可采用提拉法生长大尺寸优质晶体^[15-18]。其较低的声子能量有利于抑制无辐射跃迁,是 2.7 ~ 3 μm 波段的良好激光基质材料,而且 Sr²⁺ 和 Gd³⁺ 在一个格位点随机分布,使得掺入的稀土激活离子的吸收和荧光光谱展宽,有利于可调谐或超快激光运转。本文总结了共掺稀土离子对 Er³⁺ 激活 GGG 和 SGGM 晶体光谱性能的影响,分析了它们的敏化效应或退激活效应,获得了增大 Er³⁺ 吸收及抑制 Er³⁺:⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}跃迁自终态瓶颈效应的有效途径,从而有助于提高激光输出功率、运转效率和重复频率等激光性能,并对中红外激光的研究趋势和前景进行了展望。

1 共掺稀土离子对 Er:GGG 和 Er:SGGM 晶体光谱性能的影响

本节总结了一系列不同稀土离子类型和浓度共掺的 Er:GGG 及 Er:SGGM 晶体的光谱性能,包括吸收光谱、荧光光谱等,分析比较了共掺稀土离子对光谱性能的影响,并从共掺离子与 Er 离子之间的能级跃迁简图分析了能量传递机理,从理论上分析和验证光谱数据。具体来说,分别从敏化机制、退激活机制以及敏化和退激活双重机制 3 个方面来总结了共掺稀土离子对 Er³⁺ 激活中红外激光晶体光谱性能的影响。

1.1 共掺敏化离子的敏化机制

敏化是过渡族或稀土离子共掺的 Er 激活晶体中广泛存在的一种现象,本节阐述了在 Er:GGG 晶体中分别掺杂不同浓度 Cr³⁺、Yb³⁺ 后对光谱性能产生的影响,分析了共掺离子的敏化效应和能量传递机制。

1.1.1 Cr³⁺ 的敏化作用 采用 Czochralski 法生长出 3 种不同浓度 Cr³⁺、Er³⁺ 共掺杂的 GGG 晶体。生长的 3 种晶体中分别切割加工出尺寸为 5.0 × 5.0 × 1.5 mm³ 的晶体薄片,两面平行抛光,在室温下进行光谱测试,测试获得的吸收光谱、荧光光谱如图 1 和图 2 所示^[6]。从图 1 可以看出,Cr,Er:GGG 晶体中除 Er 特征吸收峰(380、407、450、488、524、654、790、965 和 1530nm)外,还出现两个宽带吸收峰,峰值波长 450 和 654 nm,对应 Cr³⁺ 基态⁴A₂到⁴T₁和⁴T₂的能级跃迁,使得晶体有利于采用氙灯进行泵浦。从图 1 还可以看出,随着 Cr³⁺、Er³⁺ 浓度的增加,吸收峰强度增加,而且 Cr³⁺ 的两个特征吸收峰宽度明显增加。

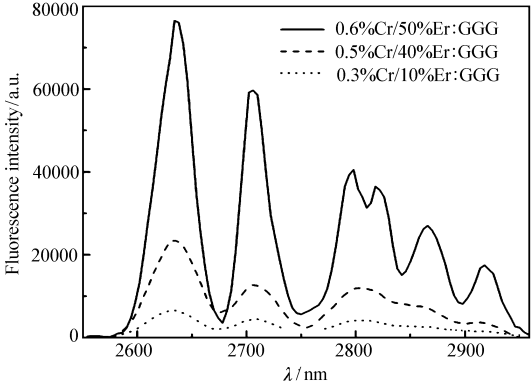
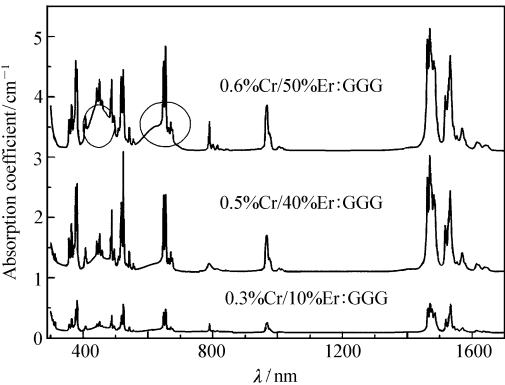


图 1 不同掺杂浓度的 Cr,Er:GGG 晶体的室温吸收谱^[6]

Fig. 1 Absorption spectra of Cr,Er:GGG crystals with different doping concentrations at room temperature^[6]

图 2 不同浓度 Cr,Er:GGG 晶体 654 nm 泵浦下在中红外波段的荧光光谱^[6]

Fig. 2 MIR fluorescence spectra of Cr, Er:GGG crystals with different doping concentrations under 654 nm pumping^[6]

从图 2 可以看出,Cr,Er:GGG 晶体 654 nm 泵浦下在中红外波段出现 5 个荧光峰,中心波长分别位

于 2634、2706、2798、2866 和 2918 nm,对应 $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁。随着晶体中 Cr、Er 离子浓度的增加,荧光峰的强度增强,发射截面增大。

图 3 给出 Cr,Er:GGG 晶体中 Cr^{3+} 离子对于 Er^{3+} 离子的敏化机理简图。从图 3 可以看出,闪光灯泵浦 Cr^{3+} 离子从基态到 4T_1 激发态,无辐射跃迁到 4T_2 和 2E ,能量传递到 Er^{3+} ,受激发的 Er^{3+} 处于 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 态,最后产生 $\sim 2.7\text{ }\mu\text{m}$ 和 $\sim 1.57\text{ }\mu\text{m}$ 的荧光发射^[6]。激发到 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 能级的离子与基态的离子产生交叉弛豫,从而使得这两个能级的荧光衰减曲线呈多指数衰减特性。Cr,Er:GGG 晶体的吸收光谱和荧光光谱证实了晶体中 Cr^{3+} 所起的有效的敏化作用。与此类似,在 $\text{Cr}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{RE}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE}=\text{Tm},\text{Ho},\text{Eu}$) 晶体中也证实了 Cr^{3+} 对 Er^{3+} 具有增大吸收截面、增强中红外波段荧光发射的作用^[7]。Cr,Er:GGG 晶体和 $\text{Cr}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{RE}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体是优良的适合氙灯泵浦的中红外激光晶体材料。

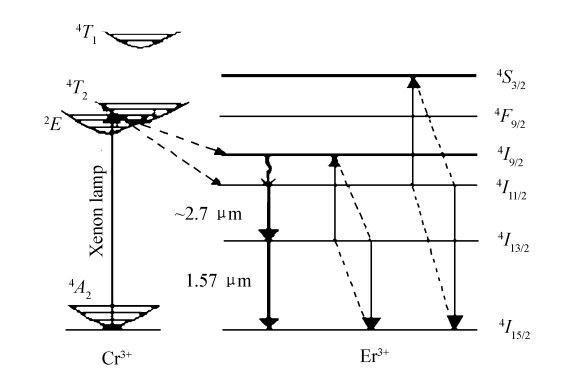


图 3 在 Cr,Er:GGG 晶体中 Cr^{3+} 与 Er^{3+} 之间的能级跃迁简图^[6]

Fig. 3 Energy transfer diagram between Cr^{3+} and Er^{3+} ions in Cr,Er:GGG crystal^[6]

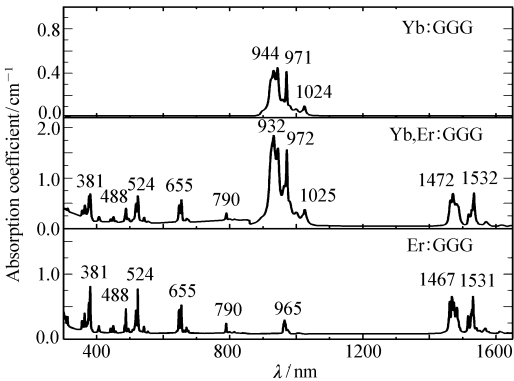


图 4 Yb,Er:GGG、Er:GGG 和 Yb:GGG 晶体的室温吸收光谱^[5]

Fig. 4 Absorption spectra of Yb,Er:GGG, Er:GGG and Yb:GGG crystals at room temperature^[5]

1.1.2 Yb^{3+} 的敏化作用 采用 Czochralski 法生长出 Yb,Er:GGG 晶体,其中 Yb 摩尔分数为 40%,Er 摩尔分数为 10%,同时生长出摩尔分数 40% Yb:GGG 和 10% Er:GGG 晶体进行光谱性能对比。从生长的 3 种晶体中切割加工出晶体薄片,两面平行抛光,进行光谱测试。图 4 为 Yb,Er:GGG、Er:GGG 和 Yb:GGG 晶体在室温下的吸收光谱^[5],从图 4 可以看出,Yb,Er:GGG 晶体主要有 Er^{3+} 的 7 个特征吸收峰,峰值波长分别为 381、488、524、655、790、932 和 1532 nm,分别对应于 $\text{Er}^{3+}:^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}, ^4F_{7/2}, ^2H_{11/2}, ^4F_{9/2}, ^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 的跃迁,图中吸收强度最大、宽度最宽的吸收峰 862 ~ 1056 nm 是 Yb^{3+} 的特征吸收峰,峰值波长位于 972 nm,对应于 $\text{Yb}^{3+}:^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁,它覆盖了 $\text{Er}^{3+}:^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁对应的吸收峰。Er:GGG 晶体显示了类似的 Er^{3+} 的 7 个特征吸收峰,但是峰值波长为 965 nm 的吸收峰比 Yb,Er:GGG 晶体中该位置的吸收峰弱很多。Yb:GGG 晶体只有一个特征吸收峰,峰值波长为 944 nm,对应于 $\text{Yb}^{3+}:^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁^[5]。从 3 种晶体的吸收光谱对比中可以看出,Yb,Er:GGG 中 Yb^{3+} 的敏化作用非常明显,峰值波长 972 nm 使得 Yb,Er:GGG 晶体非常适合采用商业化的 InGaAs 泵浦进行激光实验。

测试了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体和 $\text{Er}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体在 2500 ~ 3000 nm 波段的荧光光谱,激发波长为 972 nm,如图 5 所示。从图 5 可看出,Yb,Er:GGG 晶体中可观察到 3 个荧光峰,峰值波长分别为 2630、

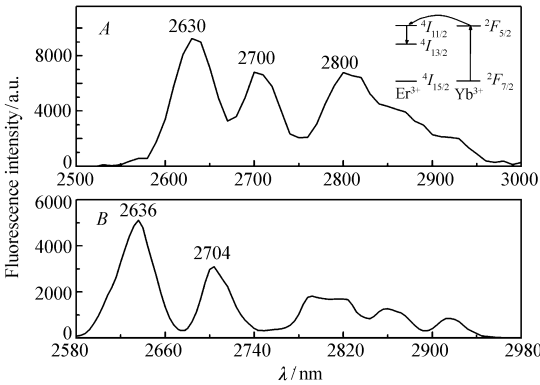


图 5 Yb,Er:GGG 和 Er:GGG 晶体在 972 nm 泵浦下的中红外波段的荧光光谱^[5]

Fig. 5 MIR fluorescence spectra of Yb,Er:GGG and Er:GGG crystals under 972 nm pumping^[5]

2700 和 2800 nm,对应于Er³⁺:⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}跃迁,其中峰值波长为 2630 nm 的荧光峰强度最大。对于 Er:GGG 晶体来说,只有两个荧光峰,峰值波长分别为 2636 和 2704 nm,强度比 Yb,Er:GGG 弱了许多。这是我们首次在 Yb,Er:GGG 晶体上实现中红外波段的荧光发射,图 5 的内嵌图给出了 Yb-Er 发光机理,共掺的 Yb³⁺ 敏化作用非常明显,由于Yb³⁺:²F_{5/2}能级与Er³⁺:⁴I_{11/2}能级比较靠近,Yb³⁺通过偶极-偶极相互作用将泵浦能量共振传递给 Er³⁺,由此提升对应于Er³⁺:⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}跃迁的中红外波段的荧光发射。

Yb³⁺敏化 Er³⁺产生 ~3.0μm 荧光的 3 个因素分别为:Yb³⁺亚晶格内的能量转移速度、Yb→Er 之间的能量传递速度以及Er³⁺:⁴I_{11/2}至⁴I_{13/2}的多声子弛豫速度。后二者主要由 Yb³⁺和 Er³⁺的能级结构及基质晶体的声子结构决定,而 Yb³⁺亚晶格里的能量转移速度主要取决于 Yb³⁺的密度。由于晶体中 Yb³⁺掺杂浓度很高(摩尔分数 40%),Yb-Yb 平均距离很短,这样电-多极子所致的共振能量转移效率很高,因此 Yb³⁺激发态上的粒子能够传递到当时还未被激发的Er³⁺:⁴I_{11/2}能态上,充当一个有效的“粒子捕获仓”,并最终产生 ~2.7 μm 荧光发射^[14]。Yb³⁺的敏化作用体现在使 Er:GGG 晶体有效吸收 LD 泵浦能量,从而提升 ~3.0 μm 波段的荧光发射,与 Er 单掺的 GGG 相比,Yb,Er:GGG 晶体有着更高的 2.7 μm 发射强度,故而是一种新型的、性能更优的、适合 LD 泵浦的 ~2.7 μm 中红外激光晶体材料。

1.2 共掺退激活离子抑制自终态效应的机制

由于钇激光下能级⁴I_{13/2}的寿命远大于激光上能级⁴I_{11/2}的寿命,有的甚至相差一个数量级,因此,在激光试验中受激辐射过程跃迁下来的粒子积累在⁴I_{13/2}能级上,导致聚集在下能级的粒子数不能快速弛豫以保证足够的粒子数翻转,致使激光运转自终止,从而产生了自终态效应,它是阻碍 2.5 ~ 3.0 μm 激光输出功效提高的最重要因素。为此,我们在 Er³⁺激活的SrGdGa₃O₇晶体中掺杂稀土元素如 Ho³⁺、Pr³⁺等,测试其吸收光谱、荧光光谱等,着重分析共掺入 Ho³⁺、Pr³⁺等之后晶体的近红外、中红外波段荧光强度的变化,分析它们在 Er:SGGM 晶体中所起的退激活作用,并阐述了与退激活机制有关的能级跃迁。

图 6 为Er³⁺:SGGM、Er³⁺,Ho³⁺:SGGM 和 Er³⁺,Pr³⁺:SGGM 晶体在 1425 ~ 1650 nm 范围的近红外发射光谱^[15]。从图 6 可以看出,发射光谱带中心大约在 1553 nm,对应于Er³⁺:⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}跃迁。与 Er³⁺:SGGM晶体相比,Er³⁺,Ho³⁺:SGGM和Er³⁺,Pr³⁺:SGGM晶体的近红外发射光谱的强度变弱,这得益于有效的能量传递过程:Er³⁺,Ho³⁺:SGGM晶体中Er³⁺:⁴I_{13/2}→Ho³⁺:⁵I₇(ET 2)和Er³⁺,Pr³⁺:SGGM晶体中的Er³⁺:⁴I_{13/2}→Pr³⁺:³F₄(ET 2)(如图 8 所示)。

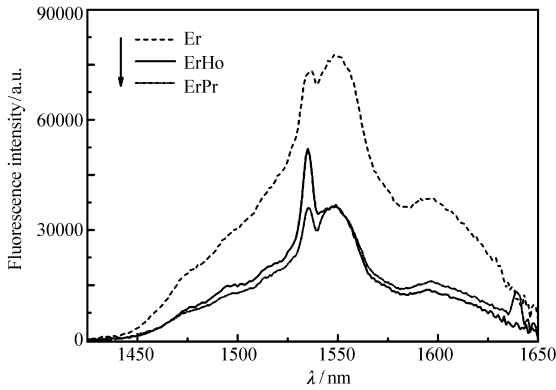


图 6 Er³⁺:SGGM、Er³⁺,Ho³⁺:SGGM 和 Er³⁺,Pr³⁺:SGGM 晶体的近红外发射光谱^[15]

Fig. 6 The NIR emission spectra of Er³⁺:SGGM, Er³⁺,Ho³⁺:SGGM and Er³⁺,Pr³⁺:SGGM crystals^[15]

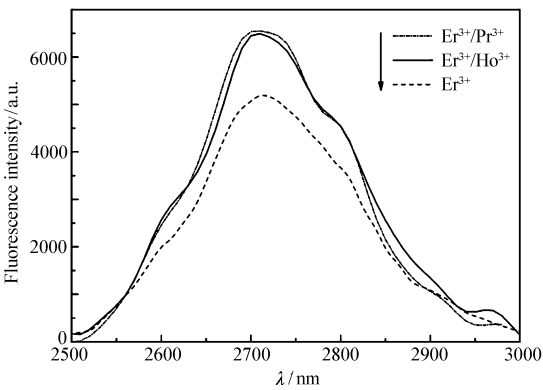


图 7 Er³⁺:SGGM、Er³⁺,Ho³⁺:SGGM 和 Er³⁺,Pr³⁺:SGGM 晶体的中红外发射光谱^[15]

Fig. 7 MIR emission spectra of Er³⁺:SGGM, Er³⁺,Ho³⁺:SGGM and Er³⁺,Pr³⁺:SGGM crystals^[15]

Er³⁺:SGGM、Er³⁺,Ho³⁺:SGGM 和 Er³⁺,Pr³⁺:SGGM 晶体的中红外发射光谱如图 7 所示^[15]。从图 7 可以看出,与 Er³⁺:SGGM 晶体相比,Er³⁺,Ho³⁺:SGGM 和 Er³⁺,Pr³⁺:SGGM 晶体具有更强的 ~2.7 μm 荧光发射。

根据上述的光谱分析,Er³⁺,Ho³⁺:SGGM 和 Er³⁺,Pr³⁺:SGGM 晶体的发光机理可用图 8 来解释^[15]。

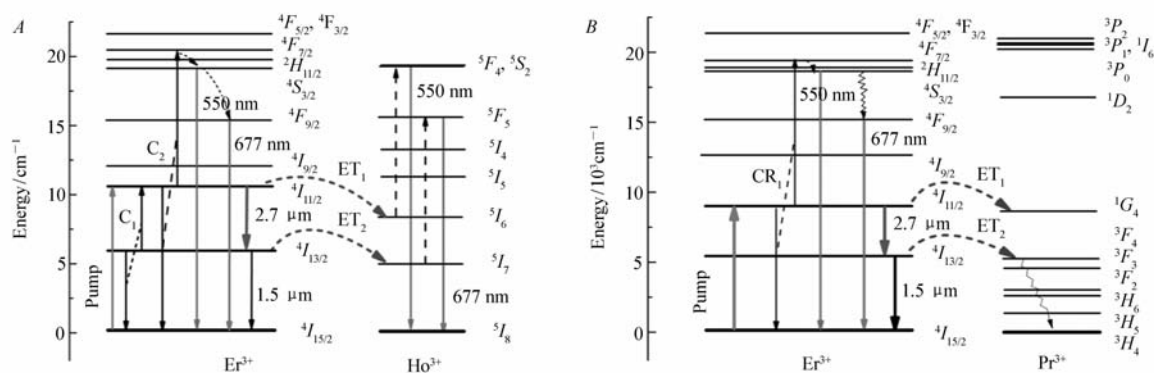


图8 $\text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$:SGGM 中 Er^{3+} 与 Ho^{3+} 能级跃迁简图(A)和 $\text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$:SGGM 晶体中 Er^{3+} 与 Pr^{3+} 能级跃迁简图(B)^[15]

Fig.8 The energy transfer diagrams of Er^{3+} and Ho^{3+} ions in $\text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$:SGGM crystal(A) and the energy transfer diagrams the of Er^{3+} and Pr^{3+} ions in $\text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$:SGGM crystal(B)^[15]

当 Ho^{3+} 掺入到 SGGM 晶体中后, Er^{3+} 和 Ho^{3+} 之间能产生有效的能量传递(ET): $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}:^5I_6$ (ET1) 和 $\text{Er}^{3+}:^4I_{13/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}:^5I_7$ (ET2) (如图 8A 所示), 能量传递 ET2 的有效进行可使近红外发光明显减弱。交叉弛豫 $^4I_{13/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{15/2}$ 的有效进行, 可在减少 $^4I_{13/2}$ 能级布居数的同时增加 $^4I_{9/2}$ 能级的布居数。处于 $^4I_{9/2}$ 能级的粒子又可通过多声子弛豫快速地弛豫到 $^4I_{13/2}$ 能级, 有助于抑制 1.5 μm 近红外发射并同时增加 2.7 μm 的中红外发射。对于 $\text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$:SGGM 晶体, 当采用 979 nm 光激发时, Er^{3+} 离子从基态 $^4I_{15/2}$ 能级跃迁到激发态 $^4I_{11/2}$, 处在激发态 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 辐射跃迁至 $^4I_{13/2}$ 能级, 发射 2.7 μm 的中红外荧光。能量传递过程 ET2: $\text{Er}^{3+}:^4I_{13/2} \rightarrow \text{Pr}^{3+}:^3F_4$ (如图 8B) 的有效进行又使聚集在 $\text{Er}^{3+}:^4I_{13/2}$ 能级上的粒子快速抽运走, 在削弱 1.5 μm 近红外发光的同时大大抑制了晶体的自终态瓶颈效应。

综上所述, 在掺入退激活离子如 Ho^{3+} 、 Pr^{3+} 等离子后, Er^{3+} 激活的 SGGM 激光晶体的中红外荧光发射增强, 近红外波段的发射减弱, 在一定程度上抑制了自终态瓶颈效应。而且, 在我们后续 Er, Pr:GGG 与 Er:GGG 晶体的激光对比实验中发现: 掺入退激活 Pr^{3+} 之后, 中红外波段激光的输出效率和功率都有所提高^[12]。

1.3 共掺 Nd^{3+} 所起的敏化和退激活双重作用

在 Er^{3+} 激活的激光晶体中, 共掺某些过渡族或稀土离子能够起到敏化作用, 而共掺某些稀土离子则可以收到退激活的效果, 能不能只掺杂一种稀土离子可以同时起到敏化和退激活双重作用? 经过能级结构的匹配和理论分析, 我们选择 Nd^{3+} 作为共掺稀土离子, 基质晶体依然选择 SGGM。如前所述, $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 的跃迁可以产生 2.7 ~ 3.0 μm 波段的激光发射, 但是其对半导体 LD 泵浦源的吸收效率较低, 导致 LD 泵浦的功效较低, 而 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 离子之间可以产生以下的能量传递: $\text{Nd}^{3+} (^4F_{3/2}) + \text{Er}^{3+} (^4I_{15/2}) \rightarrow \text{Nd}^{3+} (^4I_{9/2}) + \text{Er}^{3+} (^4I_{11/2})$, 这样便可以利用 Nd^{3+} 离子对半导体 LD 泵浦源的高吸收效率, 将能量传递给 Er^{3+} 离子, 从而增强晶体在 2.7 ~ 3.0 μm 波段的荧光发射, 最终有利于实现 LD 泵浦的高效中红外激光输出。

我们采用熔体提拉法生长出了 Nd, Er:SGGM 晶体, 其中 Nd^{3+} 摩尔分数为 5%, Er^{3+} 摩尔分数为 30%, 同时生长出摩尔分数 30% Er:SGGM 晶体进行光谱性能对比^[16]。从生长的晶体中加工出 a 切的、尺寸为 5.0 mm × 5.0 mm × 1.0 mm 的晶体薄片, 两面平行抛光, 进行光谱性能测试研究。吸收光谱对比如图 9 所示, 结果表明^[16]: Nd, Er:SGGM 晶体的吸收光谱同时显示了 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 的特征吸收峰, 其中, 峰值波长分别为 380, 488, 523, 652, 790, 932 和 1532 nm, 分别对应于 $\text{Er}^{3+}:^4I_{15/2}$ 到 $^4G_{11/2}$ 、 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 、 $^4F_{9/2}$ 、 $^4I_{9/2}$ 、 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 的跃迁, 而吸收强度最大、宽度最宽的吸收峰 778 ~ 832 nm 是 Nd^{3+} 的特征吸收峰, 峰值波长位于 808 nm, 对应于 $\text{Nd}^{3+}:^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ 、 $^2H_{9/2}$ 跃迁, 它覆盖了 $\text{Er}^{3+}:^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁对应的吸收峰, 有利于 Nd^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的敏化作用, 并且 808 nm 波段的吸收峰与商业化的 InGaAs 半导体泵浦源相

匹配,非常适合于采用商业化 InGaAs 泵浦激光实验。

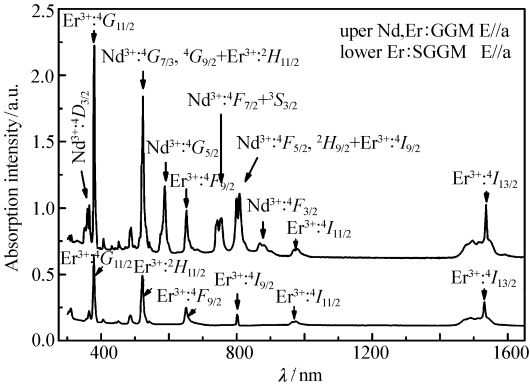


图9 Er³⁺:SGGM 和 Nd³⁺/Er³⁺:SGGM 晶体的吸收光谱^[16]

Fig. 9 Absorption spectra of Er³⁺:SGGM and Nd³⁺,Er³⁺:SGGM crystals^[16]

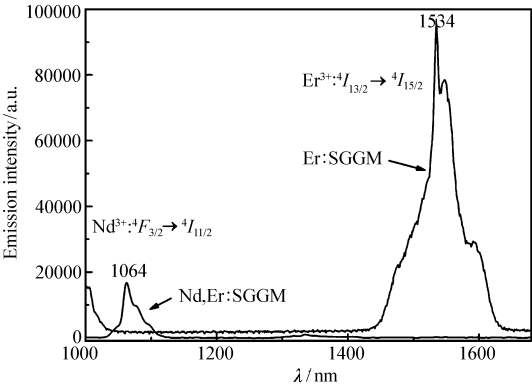


图10 Er:SGGM 和 Nd,Er:SGGM 晶体在 808 nm 泵浦下的近红外波段的发射光谱^[16]

Fig. 10 NIR emission spectra of Er³⁺:SGGM and Nd³⁺,Er³⁺:SGGM crystals under 808 nm pumping^[16]

图10 为 Er:SGGM 和 Nd,Er:SGGM 晶体在 808 nm 泵浦下的近红外波段的发射光谱。从图10 可以看出^[16],与 Er³⁺ 单掺的样品相比,Nd,Er:SGGM 晶体中 1.5 μm 的发射显然被淬灭,在 1064 nm 处有一个很强的发射峰,对应于 Nd³⁺:⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 跃迁。1.5 μm 发射淬灭现象表明:通过共掺 Nd³⁺ 能够有效地减少 Nd,Er:SGGM 晶体中 Er³⁺:⁴I_{13/2} 能级上布局的粒子的数量,因此有利于 Er³⁺ 激活 SGGM 晶体的 ~3.0 μm 荧光发射。

在相同的实验条件下,我们获得 Er:SGGM 和 Nd,Er:SGGM 晶体在 808 nm 泵浦下中红外波段的发射光谱,如图11 所示^[16]。由图11 可看出,在 2750 nm 左右两种晶体中均有很强的发射光谱带,对应于 Er³⁺:⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}。此处我们采用 808 nm 波段的光源激发 Nd,Er:SGGM 晶体,在 2500~3000 nm 波段观察到宽带荧光发射,说明 Nd³⁺ 离子可有效地敏化 Er³⁺ 离子,验证了理论设想。同时,我们发现:Nd,Er:SGGM 晶体有着比 Er:SGGM 晶体更强的发射强度,由于 Nd³⁺ 的存在其发射强度甚至提高了近 10 倍。

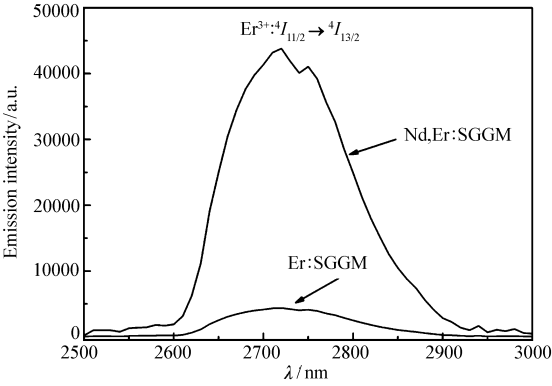


图11 Er:SGGM 和 Nd,Er:SGGM 晶体在 808 nm 泵浦下中红外波段的发射光谱^[16]

Fig. 11 MIR emission spectra of Er³⁺:SGGM and Nd³⁺,Er³⁺:SGGM crystals under 808 nm pumping^[16]

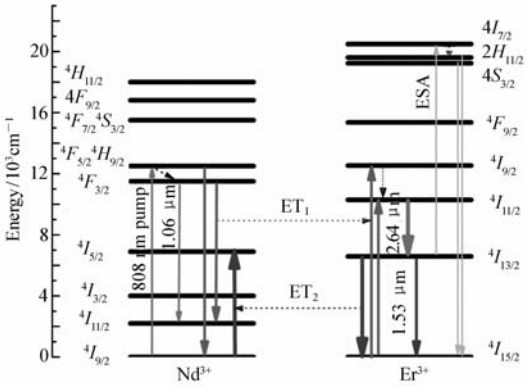


图12 Nd-Er 能级跃迁简图^[17]

Fig. 12 Energy transfer diagram between Nd and Er^[17]

Nd³⁺ 和 Er³⁺ 能级跃迁简图如图12 所示。在 Nd³⁺ 和 Er³⁺ 之间的能量传递机制做以下解释:Er:SGGM 中 Er³⁺ 由于 808 nm 光源激发使得粒子从基态⁴I_{15/2} 跃迁至⁴I_{9/2} 态,然后粒子布局到⁴I_{11/2} 和⁴I_{13/2} 状态,因此产生 1.5 μm 发射(⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2})和 3.0 μm 发射(⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}),分别可以在图10 和图11 中观察到。Er:SGGM 晶体较弱的 3.0 μm 发射强度表明无辐射跃迁是减少⁴I_{11/2} 粒子数的主要途径,但是一旦 Nd³⁺ 掺入 Er³⁺ 激活 SGGM 中,808 nm 泵浦能量大体上通过 Nd³⁺:⁴I_{9/2}→⁴F_{5/2}+²H_{9/2} 渠道被吸收,Nd³⁺ 对 Er³⁺

产生了有效的敏化作用,从而增强中红外波段的荧光发射,与此同时,引入 Nd^{3+} 产生的反向能量传递作用,大大减少了 $\text{Er}^{3+}:^4I_{13/2}$ 能级的数量,将有助于粒子数反转,从而有利于 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 激光器运转。

综上所述,通过对一系列晶体光谱数据的分析,我们可以得出结论:在 GGG 中掺杂离子如 Cr^{3+} 、 Yb^{3+} 等能够增强 Er^{3+} 的特征吸收峰,提高晶体对泵浦光的吸收,掺杂的离子起着敏化的作用;而 SGGM 中掺杂 Ho^{3+} 、 Pr^{3+} 能够抑制 $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁自终态瓶颈效应,此时掺杂的离子起退激活作用; Nd^{3+} 掺入 SGGM 中则是同时起着敏化和退激活的双重作用。上述离子的掺入对 Er^{3+} 激活晶体的激光输出均起着积极的作用。

2 结论与展望

本文综述了在 Er^{3+} 激活的中红外激光晶体中共掺杂合适种类和浓度的稀土元素之后对其光谱性能产生的显著影响:在 Er:GGG 晶体中共掺稀土离子 Cr^{3+} 、 Yb^{3+} 的敏化效应增强了 Er^{3+} 在可见和近红外波段的特征吸收峰,提高晶体对泵浦光的吸收效率;在 Er:SGGM 晶体中共掺稀土离子 Pr^{3+} 、 Ho^{3+} 的退激活效应能够抑制 $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁自终态瓶颈效应,抑制 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 近红外发射,并同时增加 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 的中红外发射;在 Nd,Er:SGGM 晶体中, Nd^{3+} 由于其能级结构的特殊性,既能作为敏化离子又能作为退激活离子,使得中红外发射强度提高了近 10 倍,并使其近红外荧光淬灭,对于实现高效的中红外激光输出具有良好的促进作用。

近年来,中红外激光作为一个前沿研究热点,朝着大功率、远红外波段、高重频、超短脉冲等方向发展。其中,中红外超快激光(脉宽皮秒(10^{-12} s)到飞秒(10^{-15} s)量级)具有极高峰值功率、极短持续时间、极宽光谱等特点,在眼科、牙科及内诊镜显微外科手术中的市场潜力巨大,在军事上具有战略意义,还是研究窄能隙半导体和超晶格多量子阱带间瞬态光跃迁过程、半导体内光激发动力学以及分子内和分子间的能量转移和解相现象等动力学问题的重要手段。目前,国际上实现中红外固体超快激光的方法主要是参量振荡(OPO)、差频、参量放大(OPA)等非线性频率转换方法,发展势头良好,但器件系统较为复杂,且成本较高。采用 LD 泵浦稀土离子(如 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 等)掺杂的晶体直接实现中红外波段超快激光是最简洁、高效的方法,该方法光束质量高,可以产生衍射极限和傅氏转换极限的超短脉冲激光,是实现中红外超快激光输出的另一个优选技术方案,也是近几年国际上全固态超快激光领域的研究热点,对工业发展进程起着至关重要的推动作用,必将深刻影响人类社会的发展。

参 考 文 献

- [1] FENG Lu. The Invention and Development of Laser[J]. *Physics*, 2005, (8): 6-7 (in Chinese).
冯璐. 激光的发明和发展[J]. *物理*, 2005, (8): 6-7.
- [2] Sorokina I T, Vodopyanov K L. Solid-state Mid-infrared Laser Sources[M]. Springer Science & Business Media, 2003.
- [3] Vodopyanov K L. Mid-infrared Optical Parametric Generator with Extra-wide ($3 \sim 19\text{ }\mu\text{m}$) Tunability: Applications for Spectroscopy of Two-dimensional Electrons in Quantum Wells[J]. *JOSA B*, 1999, **16**(9): 1579-1586.
- [4] Godard A. Infrared ($2 \sim 12\text{ }\mu\text{m}$) Solid-state Laser Sources: A Review[J]. *Comptes Rendus Physique*, 2007, **8**(10): 1100-1128.
- [5] Wang Y, You Z, Li J, et al. Spectroscopic Analyses of Yb, Er: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Crystal as a Novel Candidate of LD Pumped $\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ Laser[J]. *Mater Res Bull*, 2013, **48**(8): 2969-2972.
- [6] Wang Y, You Z, Li J, et al. Spectroscopic Analysis of Cr, Er: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Crystals as Candidates of Potential Xenon Lamp Pumped $\sim 2.7\text{ }\mu\text{m}$ Laser[J]. *Opt Commun*, 2012, **285**(5): 650-654.
- [7] Wang Y, You Z, Li J, et al. Crystal Growth and Optical Properties of Cr^{3+} , Er^{3+} , RE^{3+} : $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (RE = Tm, Ho, Eu) for Mid-IR Laser Applications[J]. *J Lumin*, 2012, **132**(3): 693-696.
- [8] WANG Yan, XIA Houping, LI Jianfu, et al. The Study of MIR Laser Crystal of Er^{3+} Activated $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ [C]. The Crystal Growth and Material Academic Meeting, 2015 (in Chinese).
王燕, 夏侯平, 李坚富, 等. Er^{3+} 激活 $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ 中红外激光晶体的研究[C]. 全国晶体生长与材料学术会议, 2015.
- [9] Thiel C W, Sun Y, Cone R L. Progress in Relating Rare-earth Ion 4f and 5d Energy Levels to Host Bands in Optical Materials for Hole Burning, Quantum Information and Phosphors[J]. *J Mod Opt*, 2002, **49**(14): 2399-2411.
- [10] Dinerman B J, Moulton P F. $3\text{ }\mu\text{m}$ CW Laser Operations in Erbium-doped YSGG, GGG, and YAG[J]. *Opt Lett*, 1994, **19**(15): 1143-1145.

- [11] Wang Y, You Z, Li J, *et al.* Spectroscopic Investigations of Highly Doped $\text{Er}^{3+}:\text{GGG}$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{GGG}$ crystals[J]. *J Phys D-Appl Phys*, 2009, **42**(21):215406-215413.
- [12] You Z, Wang Y, Xu J, *et al.* Diode-End-Pumped Midinfrared Multiwavelength $\text{Er}:\text{Pr}:\text{GGG}$ Laser[J]. *IEEE Photon Technol Lett*, 2014, **26**(7):667-670.
- [13] Wang Y, Li J, Zhu Z, *et al.* Impact of Codopant Ions on $2.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ Emission of $\text{Er}^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, Transition in Yb , Er , $\text{Eu}:\text{LaYSGG}$ Crystal[J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2015, **167**(24):76-81.
- [14] WANG Yan. The Study of Erbium Doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} \sim 3.0 \mu\text{m}$ Mid-IR Laser Crystals[D]. Fuzhou: Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, 2011 (in Chinese).
王燕. 钕离子激活的 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} \sim 3.0 \mu\text{m}$ 波段中红外激光晶体的研究[D]. 福州: 中国科学院福建物质结构研究所, 2011.
- [15] Xia H, Feng J, Wang Y, *et al.* The effects of Ho^{3+} and Pr^{3+} Ions on the Spectroscopic Properties of Er^{3+} Doped $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ Crystals Used in Mid-infrared Lasers[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2015, **48**(43):435106-435111.
- [16] Wang Y, Li J, You Z, *et al.* Enhanced $2.7 \mu\text{m}$ Emission and its Origin in $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, Codoped $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ Crystal[J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2014, **149**:253-257.
- [17] Xia H, Feng J, Wang Y, *et al.* Evaluation of Spectroscopic Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ Crystal for Use in Mid-infrared Lasers[J]. *Sci Rep*, 2015, **5**:13988-13996.
- [18] Xia H, Feng J, Ji Y, *et al.* $2.7 \mu\text{m}$ Emission Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ Crystals[J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2016, **173**:7-12.
- [19] Wang Y, Li J, Zhu Z, *et al.* Dual Function of Nd^{3+} in Nd , $\text{Er}:\text{LuYSGG}$ Crystal for LD Pumped $\sim 3.0 \mu\text{m}$ Mid-infrared Laser[J]. *Opt Express*, 2015, **23**(14):18554-18562.

Effect of Co-Dopant Rare-Earth Ions on the Spectroscopic Properties of Er^{3+} Activated Mid-Infrared Laser Crystals

ZHANG Baotong^{a,b}, WANG Yan^{a*}, LI Jianfu^a, YOU Zhenyu^a, XIA Houping^a,
ZHU Zhaojie^a, XU Jinlong^a, TU Chaoyang^a, WANG Hongyan^c

(^aKey Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of
Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

^bCollege of Material Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

^cCRYSTECH Inc., Qingdao, Shandong 266107, China)

Abstract The Er^{3+} -doped crystals can produce $2.7 \sim 3.0 \mu\text{m}$ mid-infrared (MIR) lasers, which have attracted much attention for their numerous applications in laser medical surgery, optical communication, enviromental detector and electro-optical countermeasure, *etc.* Based on the past few years' work on the study of Er^{3+} activated crystals by our team, we review the effect of co-dopant rare-earth ions on the spectroscopic properties of Er^{3+} activated MIR laser crystals, including the sensitizing ions Cr^{3+} , Yb^{3+} , *etc.* which can enhance the intensity of characteristic absorption peaks of Er^{3+} ; the deactivating ions Ho^{3+} , Pr^{3+} , *etc.* which can inhibit the self-termination bottleneck effects, furthermore, the co-dopant Nd^{3+} ion can play a dual role at the same time. In the end, the expectations on the study of MIR lasers are presented.

Keywords Er ion; mid-infrared laser crystal; spectroscopic properties; sensitizing ion; deactivating ion

Received 2016-06-01; Revised 2016-06-28; Accepted 2016-06-29

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51472240, No. 91122033), Key Laboratory of Functional Crystal Materials and Device, Shandong University, Ministry of Education (No. JG1403), State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences (No. RERU2015018), State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences (No. 20160012)

Corresponding author: WANG Yan, associate professor; Tel: 0591-83173412; Fax: 0591-83173068; E-mail: wy@fjirsm.ac.cn; Research interests: crystal growth and properties