

文章编号:1002-2082(2010)04-0553-04

# Er/Yb : KY (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体的各向吸收 光谱和上转换发光特性

郭丽花<sup>1</sup>, 庄任重<sup>1</sup>, 杨文琴<sup>2</sup>, 杨俊杰<sup>1</sup>

(1. 龙岩学院 物理与机电工程学院, 福建 龙岩 364000;

2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007)

**摘要:** 测试了Er/Yb : KY (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体在室温下3个轴Ng, Np, Nm方向上的吸收光谱, 分析比较光谱特性, 并计算出各能级跃迁的吸收截面, 其中沿Np轴方向有最强的吸收和较大的吸收截面, 这有利于激光上能级的粒子数堆积, 增大跃迁几率, 加强荧光输出。由于掺入Yb<sup>3+</sup>离子, 晶体在980 nm附近有很强的吸收和较大的半峰宽。该晶体在980 nm激光泵浦下有上转换绿光和红光, 3个晶轴Np, Ng, Nm轴方向的上转换荧光, 波峰位置相差甚微, 强弱区别明显, 且呈现的各向异性, 其中Np方向最强。

**关键词:** Er/Yb : KY (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体; 各向吸收光谱; 上转换发光

中图分类号: TN244

文献标志码: A

## Anisotropy absorption and up-conversion spectroscopy of Er/Yb : KY (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal

GUO Li-hua<sup>1</sup>, ZHUANG Ren-zhong<sup>1</sup>, YANG Wen-qin<sup>2</sup>, YANG Jun-jie<sup>1</sup>

(1. College of Physics and Electric-mechanical Engineering, Longyan College, Longyan 364000, China;

2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

**Abstract:** The anisotropy absorption spectroscopy of crystal for 3-axis Nm, Ng, Np were conducted at room temperature. The characteristics of spectroscopy were analyzed and compared. The energy level transition of the absorption cross-sections was calculated. The strongest absorption and biggest absorption cross section parallel to the Np principal axis, which increases the number of accumulation for particles, the transition probability and the fluorescence output. The Yb<sup>3+</sup>-doped leads to a strong absorption and large half width near 980 nm. Under 980 nm LD excitation, the up-conversion green and red luminescence was achieved. There is little difference in peak for the up-conversion luminescence of 3-axis Nm, Ng, Np, in which Np is the strongest in the three axes.

**Key words:** Er/Yb : KY (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal; anisotropy absorption spectroscopy; up-conversion luminescence

## 引言

Er<sup>3+</sup>离子以其丰富的能级和多个亚稳态而倍受关注, 在很多基质中的荧光已有广泛的研究和应

用。掺Er<sup>3+</sup>的激光晶体有1 550 nm和2 900 nm 2个波段的荧光输出, 其中1 550 nm波段的荧光对人眼安全, 而2 900 nm波段荧光人体组织对其

收稿日期:2009-12-13; 修回日期:2010-01-29

基金项目:福建省自然科学基金(2009J05129)

作者简介:郭丽花(1982-),女,广东韶关人,助教,主要从事稀土材料的光谱研究工作。E-mail: guolihua001@126.com

有强烈的吸收<sup>[1]</sup>。在可见光波段有重要的蓝、绿、黄和红光发射,在海底通信、高密度信息存储以及激光显示等领域有着广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。由于Er<sup>3+</sup>离子对泵浦光的弱吸收会导致很高的激光振荡阈值<sup>[3]</sup>,为提高激光效率,掺入激活离子Er<sup>3+</sup>的同时掺入敏化离子Yb<sup>3+</sup>。敏化离子可以吸收更多的光泵能量并转移给激活离子,扩大和强化激活离子的吸收光谱,使原来不能被激活离子吸收光泵能量通过敏化离子的作用得到利用。

目前报道较多的是Yb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度高于Er<sup>3+</sup>离子的Er/Yb: KGW晶体的生长及性能研究<sup>[4-6]</sup>,韩秀梅等<sup>[7]</sup>认为在KYW晶体中掺入低浓度Er<sup>3+</sup>离子(Er/Yb=18.8:1.6=11.7)作为敏化剂,可以得到较强的1.5 μm激光。本文测试了5at%Er:5at%Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>晶体(Er<sup>3+</sup>与Yb<sup>3+</sup>离子浓度比为1:1)的3个轴方向的吸收光谱和上转换发光光谱,计算出相应的吸收截面积和分析了该晶体上转换发光机制,这为探索短波长激光器的激光增益介质提供一定的参考。

## 1 实验

### 1.1 吸收光谱

采用Perkin-Elmer Lambda 900型UV-VIR-NIR分光光度计测试晶体沿Ng,Np,Nm 3个轴方向的吸收光谱,如图1所示。

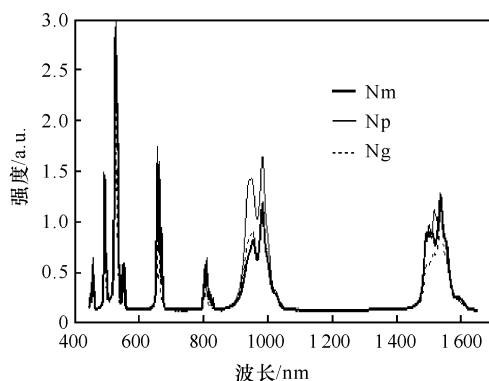


图1 Er:Yb:KYW晶体的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of Er:Yb:KYW crystal

### 1.2 上转换发光

上转换荧光光谱如图2所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱特性

3个轴方向的吸收峰位置的偏移甚微,最强的吸收出现在525 nm处,但是在440 nm~850 nm

出现的吸收峰的谱带都很窄,而在850 nm~1 050 nm和1 440 nm~1 630 nm的吸收峰所处谱带范围较宽。982 nm的吸收峰主要对应着Yb<sup>3+</sup>离子中<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>的跃迁和部分的Er<sup>3+</sup>离子<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>的跃迁。由于Yb<sup>3+</sup>离子的能级非常简单,仅由<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>基态和<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>激发态2个能级组成,能态间隙~10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>,因此不会发生浓度猝灭和激发态再吸收等影响晶体荧光性能的现象。Er<sup>3+</sup>离子<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>的能级间隙也近似,可以与Yb<sup>3+</sup>离子通过交叉弛豫交换能量,能量从Yb<sup>3+</sup>离子的<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级弛豫至Er<sup>3+</sup>离子的<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>能级,实现Yb<sup>3+</sup>离子对Er<sup>3+</sup>离子的敏化作用,实现更有效地吸收InGaAs LD的980 nm波长的泵浦光,提高泵浦效率,实现强荧光输出。

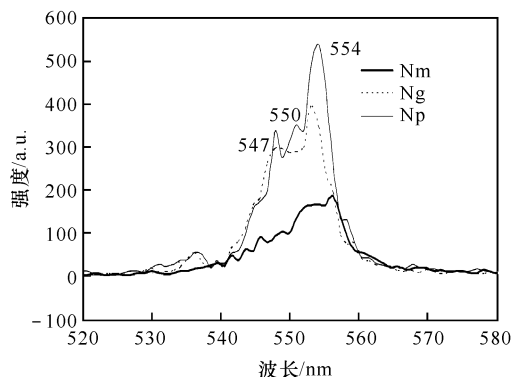


图2 980 nm激发下Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>:KYW晶体的各向上转换荧光光谱

Fig.2 Non-polarized up-conversion spectra of Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>:KYW excited at 980 nm

3个轴方向的吸收峰位置的偏移甚微,最强的吸收出现在525 nm处,但是在440 nm~850 nm出现的吸收峰的谱带都很窄,而在850 nm~1 050 nm和1 440 nm~1 630 nm的吸收峰所处谱带范围较宽。沿Ng,Np的吸收强弱相差不大,明显比Nm方向上的吸收强。在Nm方向的980 nm和1 537 nm波峰强弱相当,而在Np方向,980 nm波峰明显强于1 537 nm波峰,这表明沿Np轴比Ng,Nm轴Yb<sup>3+</sup>有更强的敏化作用。

同时发现在Nm方向,555 nm波峰吸收相当弱,且出现的波峰数目少于其他2个轴方向,可能是Er<sup>3+</sup>离子的掺入占据了另外一种对称位置,引起能级分裂数目的不同。

进一步研究比较Ng,Np,Nm轴方向的吸收特性,根据J-O理论计算吸收波峰位置的积分吸收截

面,如表 1 所示。

表 1 Er/Yb : KYW 晶体沿 Ng,Np,Nm 轴中不同波长吸收光谱中各光谱带重心及积分吸收截面

Table 1 Gravity center and integrated absorption cross section of group-band in the absorption spectra of different wavelengths in Ng, Np and Nm axes of Er/Yb : KYW crystal

波长范围 /nm	重心波长 /nm	积分吸收截面 Ng 轴/10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ·nm	积分吸收截面 Np 轴/10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ·nm	积分吸收截面 Nm 轴/10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ·nm
440~460	451	3.291 9	2.428 3	1.950 4
475~506	496	9.635 0	8.821 0	6.177 8
508~542	526	34.246 9	37.909 2	21.865 6
543~558	550	4.131 7	2.467 0	1.218 1
638~681	663	21.149 4	17.461 0	10.381 9
794~840	809	7.156 9	5.571 1	2.797 5
878~1058	970	59.835 9	103.259 5	68.931 8
1446~1632	1525	71.951 0	73.410 3	53.877 6

从表 1 看到在 475 nm~506 nm, 878 nm~1 058 nm, 1 446 nm~1 632 nm 3 个谱带在沿 Np 方向的截面大于 Ng,Nm 2 个轴方向,特别是 878 nm~1 058 nm,该谱带主要是 Yb<sup>3+</sup> 离子的吸收,将能量转移给 Er<sup>3+</sup> 离子,提高吸收效率,以实现高效输出荧光。因此,在作为激活介质时,应当选择 Np 轴方向进行泵浦。

### 2.2 上转换发光特性

上转换荧光谱的中心波长位于 550 nm 和 657 nm,对应离子的<sup>4</sup>S<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>,<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>能级跃迁。

上转换绿光的主要发光机理是能量转移过程,如图 3 所示。Yb<sup>3+</sup> 离子由基态吸收被激发到<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级,激发态 Yb<sup>3+</sup> (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)与基态 Er<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>)通过能量传递:Yb<sup>3+</sup> (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) + Er<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>)→Yb<sup>3+</sup> (<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) + Er<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)将基态 Er<sup>3+</sup> 激发到<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>能级,这里 Er<sup>3+</sup> 离子基态吸收对其<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>布局仅起次要作用,<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>的 Er<sup>3+</sup> 部分无辐射衰减到<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>进而产生 1.5 μm 辐射跃迁,另外一部分 Er<sup>3+</sup> 则通过能量传递接受来自激发态 Yb<sup>3+</sup> (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)的能量进一步跃迁到<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>; <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>的 Er<sup>3+</sup> 一部分经<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>辐射跃迁产生 537 nm 的绿光,另外部分则迅速无辐射衰减到<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>; <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>的 Er<sup>3+</sup> 经<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>辐射跃迁产生 547 nm 的绿色荧光。

上转换红光是 Er<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>)通过能量传递吸收激发态 Yb<sup>3+</sup> (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)的能量可进一步激发到<sup>2</sup>F<sub>9/2</sub>,<sup>2</sup>F<sub>9/2</sub>的经辐射跃迁而产生 670 nm 红色荧光。

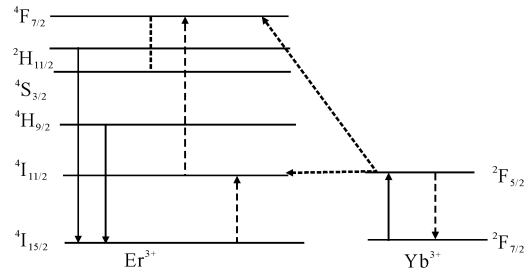


图 3 Er<sup>3+</sup> : Yb<sup>3+</sup> : KYW 晶体的上转换发光机理  
Fig. 3 Up-conversion luminescence mechanism of Er<sup>3+</sup> : Yb<sup>3+</sup> : KYW crystal

图 3 是 3 个晶轴 Np,Ng,Nm 轴方向的上转换荧光,波峰位置相差甚微,强弱区别明显,Np 方向最强,其次是 Ng 方向,最弱是 Nm 方向,与各向吸收光谱强弱一致。

### 3 结论

从室温下的各向吸收光谱中知道沿 Np 轴方向有最强的吸收,且该方向也有较明显的上转换发光。使用 980 nm LD 泵浦 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> : KYW 晶体可以获得上转换绿光和红光,Er<sup>3+</sup> 与 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度比为 1,致使绿色荧光相对强度大,而红光却相当弱。同时测试了晶体的各向上转换荧光,均有清晰的上转换绿光,为设计绿色激光器寻找激光介质提供一定的实验依据。

#### 参考文献:

[1] 干福禧,邓佩珍.激光材料[M].上海:上海科学技术出版社,1990:270-300.  
GAN Fu-xi, DENG Pei-zhen. Laser material [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House, 1990:270-300. (in Chinese)

[2] 罗建乔,孙敦陆,张庆礼,等. r<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺 Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>晶体的上转换发光[J]. 物理学报,2008,20(12):7712-7716.  
LUO Jian-qiao, SUN Dun-lu, ZHANG Qing-li, et al. Up-conversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> laser crystal[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 20 (12): 7712-7716. (in Chinese with an English abstract)

[3] HUANG Yi-dong, LUO Zun-du, WANG Guo-fu. Optical transition probabilities for Er<sup>3+</sup> in KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal[J]. Optic Communication, 1992, 88(4):42-46.

[4] MATEOS X, PUJOL M C, GUELL F, et al. Infrared-to-green up-conversion in Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>-

- doped monoclinic KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystal [J]. Optical Materials, 2004,24(12):475-479.
- [5] WANG Yan, TU Chao-yang, ZHU Zhao-jie, et al. Luminescence properties and crystal growth of Er/Yb codoped KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2005,24(8):879-885.
- [6] 朱昭捷,涂朝阳,李坚富,等. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>: KG(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的熔盐提拉法生长及光谱性能[J]. 光谱学与光谱分析, 2005,25(9):1432-1434.
- ZHU Zhao-jie, TU Chao-yang, LI Jian-fu, et al. Crystal growth and spectroscopy of Er/Yb: KGW crystal [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005,25(9):1432-1434. (in Chinese with an English abstract)
- [7] 韩秀梅,王国富. 双掺Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>离子KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>晶体的光谱性能[J]. 中国稀土学报, 2002,20(12):584-586.
- HAN Xiu-mei, WANG Guo-fu. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002,20(12):584-586. (in Chinese with an English abstract)

## 2010 中国国际应用光学专题研讨会筹备就绪热点话题引人关注

2010年5月,中国深圳:中国光电高峰论坛(COES)下属分会——“2010中国国际应用光学专题研讨会”目前已经筹备就绪,将于9月7日~8日在深圳会议展览中心隆重举办。本次会议得到了业界厂商、专家、媒体和投资公司的广泛关注。据介绍,连日来,许多业界人士纷纷向组委会打来电话或发来传真,希望能够参与此次论坛。

近年来光学热加工、激光加工等新技术备受瞩目,带动光学、激光产业迅速发展,各国厂商积极投入相关领域的研发,力图争夺战略制高点。据介绍,“2010中国国际应用光学专题研讨会”今年将以“最新精密光学加工、激光加工和大功率光纤和半导体激光器”为热点话题。

### 自由曲面光学加工技术引人关注

在光学产业领域,传统应用光学在中国已形成一个巨大的产业群,但遗憾的是,目前国内光学产业大部分仍集中在产业链的中低端,特点是企业群体庞大、规模小而分散、利润低而微薄,恶性竞争严重打击和影响了国内光学产业的健康发展,业界迫切希望能通过技术升级、产业整合实现从低端向中高端产业的转型。

当前光学领域正从传统的球面加工向非球面和自由曲面方向转变,加工技术从传统的冷加工向热压成型发展。但这些先进的加工技术和设备在国内市场份额极低,很少企业涉足高端产品,现在不少企业试图向高端领域发展,但面临许多困难,量产或投产的规模都很小,目前并没有形成一定的规模。“2010中国国际应用光学专题研讨会”将围绕这些话题深入讨论,将邀请国内外行业技术专家,共同探讨技术发展趋势和动态,帮助企业加快转型的步伐。

专家方面,著名光学专家、苏州大学精密光学工程中心主任余景池老师、湖南大学微纳研究所所长尹韶辉教授、香港理工大学工业及系统工程学先进制造技术研究中心主任李荣彬等专家,及上海光机所、舜宇光学以及马渊光谱等企业和机构均积极报名参加演讲,届时听众将聆听到关于非球面加工、光学热加工、自由曲面光学的超精密加工技术、高精度光学镜片加工设备等热门话题的介绍。

### 光纤激光器:应用不断拓展

激光加工作为先进制造技术已广泛应用于汽车、电子、电器、航空、冶金、机械制造等国民经济重要部门,至今我国已有100多家从事激光加工的制造企业,这些公司已成为国内激光加工市场的主力,他们制造的工业激光器、元器件和激光加工系统约占国内总市场90%以上份额,但作为激光加工设备行业发展基础的高精密机械制造、材料和器件产业的发展比较滞后,尤其是近年来热门的光纤激光器,本次会议将邀请国内最高水准的企业介绍中国自己的光纤激光器,从事光纤激光、激光技术、特种光纤及器件研究和制备领域的多位专家学者将参加论坛。

与会专家将分别以高功率光纤激光器的发展趋势、国产化研发所必须解决的关键技术等为重点,深入研讨光纤激光领域的若干关键性、基础性科学问题及其在工业、国防等重要领域的应用前景。

光纤激光器是国际上新近发展的一种新型固体激光器件,它具有散热面积大、光束质量好、体积小等优点,已逐步发展成为高精度激光加工、激光雷达系统、空间技术和激光医疗等领域的重要激光光源。近年来,我国在连续和脉冲高功率光纤激光器、光纤激光的相干组束等方面也取得了大量研究成果。如何在新形势下正确把握研究方向,进一步拓展研究思路,提升整体研究和应用水平,推进高功率光纤激光器及其应用系统的国产化和产业化,具有重大的历史意义和现实意义。

从高功率光纤激光器的发展来看,目前还处于实验研究并逐步走向实用的前期阶段。我国在一些关键器件和技术的研究上与国外还存在很大差距,专家建议从半导体二极管泵浦源,特种掺稀土离子的双包层光纤,光纤耦合器和种子光源等关键器件入手研究,争取早日实现具有完全自主知识产权的高功率光纤激光器。

而半导体激光器随着功率、光束质量和可靠性的改进发展,作为泵浦源正在大量进入激光设备和传统的加工领域,业界将会在此次会议上了解我国的研究和产业现状,以及整个行业的技术水平。

本次论坛我们将邀请国内著名激光专家,中科院上海光机所研究员楼祺洪、西安光机所所长赵卫、“国产光纤激光器第一人”——武汉锐科光纤激光器技术有限责任公司董事长闫大鹏、深圳大学副校长阮双琛、西安炬光科技有限公司董事长刘兴胜等专家学者就上述话题进行深入探讨,希望能推动国产光纤激光器商用化和技术发展进程。

本次论坛主办单位:中国国际光电博览会(CIOE) 中国科学技术部高新技术发展及产业化司

日期:2010年9月7日~8日 时间:9:30 A.M.~5:00 P.M.

地点:深圳会展中心5楼 同期大会:2010中国光电高峰论坛(COES)

同期展会:第12届中国国际光电博览会(CIOE)精密光学展

论坛参会报名网址:<http://www.cioe.cn/html/Seminar/122.html>