

# 高掺杂 Nd:KGW 激光晶体的上转换发光

陶少宏, 江海河\*, 李林峰, 罗建乔, 殷绍唐

(中国科学院 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘要:** 在 808 nm 光纤耦合输出的 LD 激励下, Nd:KGW 辐射出很强的橙黄光, 测量了上转换荧光谱, 其峰值出现在 657, 631, 610, 596, 540 nm 处。分析了其产生的可能跃迁过程, 讨论了上转换过程对 Nd 离子红外激光振荡的影响和上转换激光应用的可行性, 并与 Nd:YLF 的上转换光谱进行对比研究。研究表明, 对高掺杂 Nd:KGW 晶体在高功率抽运下会发生光子雪崩过程, Nd 离子在两种材料中均出现黄绿波段的上转换荧光, 其上转换激光较难实现。

**关键词:** 上转换发光; Nd:KGW; 橙黄色发光; 能量转移

中图分类号: O482.31; TN248.1

**PACC:** 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引言

频率上转换现象是稀土元素激光材料具有的发光性质, 它既是实现可见光激光的一种途径, 也是高功率抽运大功率激光工作过程中的不利因素。稀土离子的上转换发光是指当采用波长较长的激发光照射掺杂稀土离子样品时, 发射出波长小于激发光波长的光的现象。上转换发光具有如下优点<sup>[1]</sup>: 1) 可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退; 2) 不需要严格的相位匹配, 对激发波长的稳定性要求不高; 3) 输出波长具有一定的可调谐性。因此, 上转换发光在一体化微型可见光激光器、光电显示等方面具有诱人的应用前景。人们已经对 Tm、Er 离子的上转换进行了研究<sup>[2-5]</sup>, 我们则对 Nd 离子的上转换进行研究。

$\beta$ -Nd:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的晶相属 C<sub>2</sub>/c 空间群的单斜晶系<sup>[6]</sup>。晶格参数为:  $a = 0.810$  nm,  $b = 1.043$  nm,  $c = 0.706$  nm,  $\beta = 94.37^\circ$ 。它是各向异性的双轴晶体, 输出激光具有很高的偏振度。不仅可实现自由振荡、调 Q<sup>[7,8]</sup>、锁模运转<sup>[9,10]</sup>, 还可实现拉曼转换<sup>[11,12]</sup>。对这种晶体的传统运转模式和拉曼运转模式研究比较多, 对上转换发光则研究较少, 人们在 3% 和 4% 掺杂的 Nd:KGW 中观察到 475, 493 nm 的蓝色荧光<sup>[12,13]</sup>。

本文对高掺杂的 Nd:KGW 晶体进行了上转换发光研究, 发现了多个较强的橙黄波段发光, 测量了其光谱, 分析该现象产生的可能跃迁过程, 同时与 Nd:YLF 激光晶体的上转换光谱进行比较, 并对 Nd 离子的上转换应用的可行性进行分析。

## 2 稀土离子的上转换发光机制

稀土离子的上转换发光主要有以下三种机制<sup>[1,14]</sup>: 激发态吸收 (ESA)、能量转移 (ET)、“光子雪崩”过程 (Photon Avalanche, PA)。激发态吸收过程 (ESA) 是上转换的基本过程, 它可以发生在晶态和非晶态材料中, 而能量转移则多发生在双掺杂或者掺杂浓度大的材料中, 可分为连续能量转移 (SET)、交叉弛豫 (CR) 和合作上转移 (CU)。“光子雪崩 (PA)”过程常发生在高掺杂浓度情况下, 是 ESA 和 ET 相结合的过程, 主要特征有: 1) 抽运波长对应于离子的某一激发态能级与其上能级的能量; 2) PA 引起的上转换发光对抽运功率有明显的依赖性, 低于抽运功率阈值时, 只存在很弱的上转换发光, 而高于抽运功率阈值时, 上转换发光强度明显增强, 抽运光被强烈吸收。

## 3 实验装置

实验装置如图 1 所示, LD 采用光纤输出, 光

收稿日期: 2008-05-08 修订日期: 2008-06-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60478025, 5042104)

作者简介: 陶少宏 (1982-), 男, 广西桂林人, 主要从事固体激光技术和非线性光学研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: hjiang@aiofm.ac.cn

纤芯径 400  $\mu\text{m}$ , NA = 0.22, 输出波长 808 nm, 输出功率 15 W。由光纤输出的光经焦距为 10 mm 透镜聚焦到 Nd:KGW 晶体内部。晶体水平尺寸为  $\Phi 4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ , 掺杂浓度为 5% (原子数分数), 侧面抛光。光谱测量系统为美国 Ocean Optics 公司的 USB2000-FLG 光谱仪, 该系统的波长响应范围在 380~1 050 nm。为了减小抽运光对测量结果的影响, 探测方位与抽运光垂直的侧面接收荧光。与此同时, 我们在晶体和光谱仪之间加入了一块红外截止滤波片, 截止波长为 700 nm, 750~1 150 nm 范围内的透过率为 1%~4%, 而 631 nm 以下波长平均透过率为 95%。增加红外截止滤波片除了抑制 808 nm 泵浦光进入光谱仪, 同时还要抑制 Nd:KGW 晶体在 911 nm 和 1 067 nm 两个激光波段的强辐射干扰。

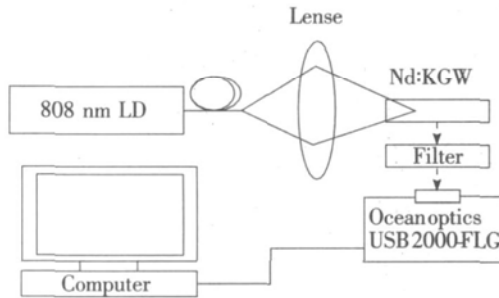


图 1 上转换荧光实验装置

Fig 1 Diagram of experimental set-up for up-conversion luminescence

## 4 结果与讨论

在 808 nm LD 激励下, 当功率约 1 W 时就明显观察耀眼的橙黄色荧光, 测量了橙黄色荧光光谱, 如图 2 所示 (图中曲线 (a) 与曲线 (b) 的泵浦功率比为 1.13), 多个荧光发射峰分别位于 657,

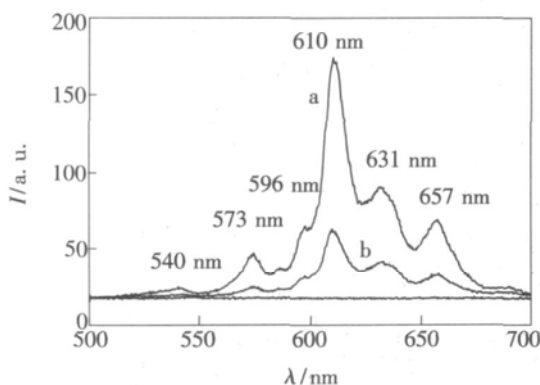


图 2 Nd:KGW 的上转换荧光光谱

Fig 2 Fluorescence spectra of up-conversion of Nd:KGW.

631, 610, 596, 574, 540 nm, 其中 610 nm 峰值的强度最强, 540 nm 峰值最弱。

图 3 是室温下 Nd:KGW 的吸收光谱, 图中标出了 1~11 相对应的光谱带, 表 1 列出了各个光谱带的对应能级和吸收范围<sup>[13]</sup>。

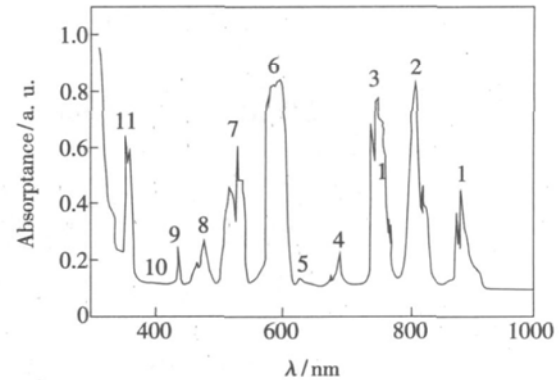


图 3 Nd:KGW 的室温吸收光谱

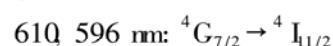
Fig 3 Absorption spectrum of Nd:KGW at room temperature<sup>[13]</sup>.

表 1 室温下 Nd:KGW 晶体的激发态能级

Table 1 Excited state energy levels of Nd:KGW crystal at room temperature

| Excited state                                     | Spectral rang/nm | Wavenumber/ $\text{cm}^{-1}$ |
|---|------------------|------------------------------|
| $^4F_{3/2}$                                       | 860~900          | 11 628~11 111                |
| $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$                           | 770~840          | 12 987~11 905                |
| $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$                           | 720~770          | 13 889~12 987                |
| $^4F_{9/2}$                                       | 660~695          | 15 152~14 388                |
| $^2H_{11/2}$                                      | 620~645          | 16 129~15 504                |
| $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$                           | 550~620          | 18 182~16 129                |
| $^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$              | 495~550          | 20 202~18 182                |
| $^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2}$ | 450~490          | 22 222~20 408                |
| $^2D_{5/2} + ^2P_{1/2}$                           | 415~445          | 24 096~22 472                |
| $^2P_{3/2}$                                       | 380~400          | 26 316~25 000                |
| $^4D_{3/2} + ^4D_{5/2} + ^2I_{11/2} + ^4D_{1/2}$  | 315~375          | 31 746~26 667                |

从表 1 看出, 540 nm 对应于  $^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$  能级, Nd 离子积累到这个能级的底部, 上转换荧光主要是由该能级到  $^4I_{1/2}$  跃迁引起的, 见图 4。610, 596 nm 是  $^4G_{7/2}$  到  $^4I_{11/2}$  的跃迁引起的; 657, 631 nm 是由  $^4G_{7/2}$  到  $^4I_{3/2}$  跃迁产生的, 也可能是由  $^2H_{11/2}$  到  $^4I_{1/2}$  跃迁引起的; 540 nm 这个波长为由  $^4G_{7/2}$  到  $^4I_{1/2}$  的跃迁引起的; 574 nm 波长的产生有两种可能, 一是由  $^4G_{7/2}$  到  $^4I_{11/2}$  的跃迁, 二是由较低能态  $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$  到  $^4I_{1/2}$  的跃迁产生。以上跃迁可表示为:



$$657, 631 \text{ nm: } ^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{3/2} \text{ 或 } ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{3/2}$$

$$540 \text{ nm: } ^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{3/2}$$

$$574 \text{ nm: } ^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \text{ 或 } ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2} \rightarrow ^4I_{3/2}$$

$Nd^{3+}$  通过以下方式累积在  $^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$

能级, 如图 5 所示: (1) 基态  $^4I_{9/2}$  粒子吸收 808 nm 光子跃迁到  $^4F_{5/2}$ , 然后迅速无辐射弛豫到  $^4F_{3/2}$ , 此能级上的粒子通过和基态粒子进行 CR 过程进入  $^4I_{5/2}$ ; (2) 处于  $^4I_{5/2}$  上的粒子吸收 808 nm 的光子进入  $^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$  能级; (3) 处于  $^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$  能级上的一个粒子与基态能级的两个粒子进行 CR 过程产生三个  $^4I_{5/2}$  能级上的粒子, 这样周而复始产生光子雪崩。其过程可表示为:

$$Nd(^4I_{9/2}) + \text{photon} \rightarrow ^4F_{5/2} \text{ (GSA)}$$

$$Nd(^4F_{5/2}) \rightarrow ^4F_{3/2} \text{ (non-radiative relaxation)}$$

$$Nd(^4F_{3/2}) + Nd(^4I_{9/2}) \rightarrow 2Nd(^4I_{5/2}) \text{ (CR)}$$

$$Nd(^4I_{5/2}) + \text{photon} \rightarrow Nd(^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} +$$

$$^2K_{13/2}) \text{ (ESA)}$$

$$Nd(^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}) + 2Nd(^4I_{9/2}) \rightarrow 3Nd(^4I_{5/2}) \text{ (CR)}$$

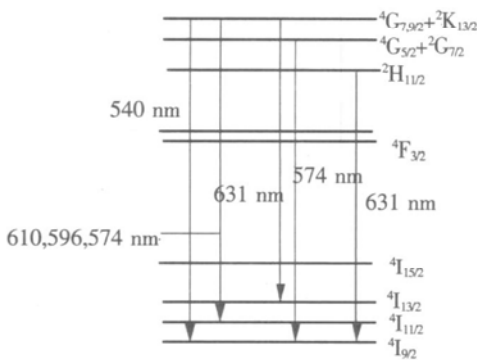


图 4  $Nd^{3+}$  离子的上转换荧光跃迁过程

Fig 4 Upconversion emission processes of  $Nd^{3+}$  ion

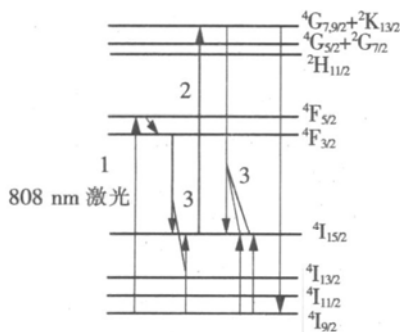


图 5 808 nm 抽运下样品上转换吸收能级图

Fig 5 Energy level diagram of up-conversion absorption of the sample excited by 808 nm.

$$Nd(^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}) \rightarrow$$

$$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2} \text{ (non-radiative relaxation)}$$

$$Nd(^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}) \rightarrow$$

$$^2H_{11/2} \text{ (non-radiative relaxation)}$$

实验发现了一些新荧光波段的主要原因: 一是我们实验中 808 nm 激发光的功率达到了 5 W 左右, 比他人实验中一般几十 mW 要高得多, 高功率聚焦激发光增加了上转换的光子雪崩过程几率。二是我们使用了高掺杂浓度晶体, 掺杂浓度达 5% (原子数分数)。掺杂浓度越高,  $Nd^{3+}$  离子的相互作用增强,  $^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$  能级寿命就越短, 粒子就会往能量相对低的能级积累。另外, 高的掺杂浓度改变了晶体中的配位场, 进而改变能级之间的跃迁几率, 使得  $^4G_{9/2}$  到低能级的辐射跃迁几率减小, 而到  $^4G_{7/2}$  的无辐射跃迁几率增大, 这样粒子积累到  $^4G_{7/2}$  能级或更低能量的能级上。

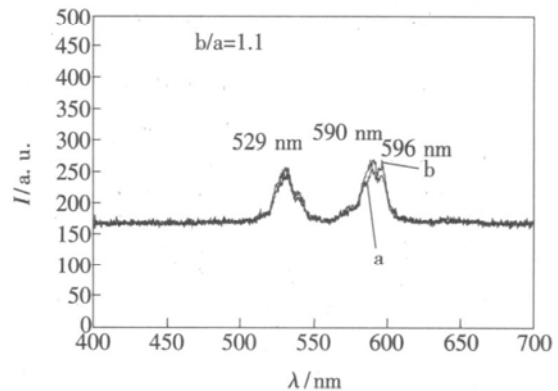


图 6  $Nd^{3+} : YLF$  的上转换光谱

Fig 6 Spectrum of up-conversion emission of  $Nd^{3+} : YLF$ .

为进行比较, 测量了  $Nd^{3+}$  在 YLF 材料中的上转换光谱 ( $Nd$  离子的掺杂浓度为 1%), 如图 6 所示 [曲线 (b) 的泵浦功率为 (a) 的 1.1 倍], 发射峰分别是 529, 590, 596 nm, 其中 590, 596 nm 就是通常用肉眼可观察到的黄色光, 从图中看出这几个峰的位置和强度差不多, 590 nm 的强度略大, 这说明产生这三个波长的几率差不多。由曲线 (a) 和 (b) 看出增加激励光功率, 峰的位置无明显变化。比较图 2 和图 6 这两种材料都出现了黄光和绿光, 这说明引起它们的能级跃迁是一致的, 但它们的相对强度不同。钕离子的上转换会出现黄绿光, 至于谱线的具体位置和相对强度则取决于基质材料和掺杂浓度。

在大功率抽运高掺杂的情况,  $Nd : KGW$  晶体通过吸收强的 808 nm 光子发生 PA 上转换过程,

使得红外激光的上能级 $^4F_{3/2}$ 的粒子被激发到 $^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$ 能级, 反转粒子数减少, 造成激光阈值变高, 激光效率变低。因此, 太高掺杂的Nd:KGW晶体不适合作为激光介质。

虽然Nd:KGW激光晶体可以辐射较强的上转换绿色和橙黄色荧光, 在紧凑型可见光波段激光器件中具有一定的潜力, 但是要在室温下做到实用的上转换激光存在很大的困难。从图3可以看出, Nd:KGW激光晶体在600 nm附近存在很强的吸收峰, 这使得610 nm的损耗高。再者, 上转换效率低导致抽运效率低, 阈值很高, 要用钛宝石激光或者在光纤中才能实现, 目前尚未见Nd:KGW晶体的上转换橙黄光或者绿光激光报道。

## 5 结 论

研究表明, 掺杂浓度对稀土离子的荧光发射影响较大, 在数瓦级808 nm波段半导体激光激励下, 5%掺杂的Nd:KGW晶体, 主要辐射610 nm的黄光上转换荧光, 与低功率激励较低掺杂浓度晶体的上转换蓝光不同。Nd<sup>3+</sup>:YLF的上转换荧光也主要为黄绿光, 峰值在600 nm和530 nm附近, 谱线位置和强度取决于基质材料和掺杂浓度。Nd<sup>3+</sup>:KGW的上转换过程作为一种可能途径用于产生可见光激光, 但由于600 nm附近的吸收大, 上转换效率低, 因而实现上转换激光较困难。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Yang Jianhu, Dai Shikun, Jiang Zhonghong. Upconversion emission of rare earth ions and its recent developments [ J ]. *Prog. in Phys* (物理学进展), 2003, **23**(3): 284-298 ( in Chinese).
- [ 2 ] Guo Hai, Dong Ning, Zhou Minjie, et al. Visible upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped SiF<sub>6</sub> ultra-fine powder [ J ]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2006, **27**(1): 53-58 ( in Chinese).
- [ 3 ] Jiang Cheng, Nie Qihua, Xu Tiefeng, et al. Energy transfer and upconversion emission of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped bismuthate glasses [ J ]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2006, **27**(4): 474-478 ( in Chinese).
- [ 4 ] Dou Jingtai, Hou Yanbing. Upconversion luminescence of ZBLAN:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> co-excited by double-frequency with both 808 and 980 nm lasers [ J ]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2008, **29**(1): 85-88 ( in Chinese).
- [ 5 ] Li Baozeng, Guo Hai, Chen Xuesheng, et al. Upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ions doped PLZT for active electro-optical applications [ J ]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2007, **28**(1): 62-66 ( in Chinese).
- [ 6 ] Mochalov IV. Laser and nonlinear properties of the potassium gadolinium tungstate laser crystal KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Nd-(KGW: Nd) [ J ]. *Opt. Eng.*, 1997, **36**(6): 1660-1669.
- [ 7 ] Zhang Lijie, Wang Yingwei, Lei Ming, et al. Crystal growth and laser characteristics of Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [ J ]. *J. Changchun Univer. of Sci. and Tech.* (长春理工大学学报), 2005, **29**(2): 84-87 ( in Chinese).
- [ 8 ] Qiu Mingwang, Tu Chaoyang, Li Jianfu, et al. The study of 1.067 μm laser characteristics of Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal [ J ]. *Chin. J. Quan. Electr.* (量子电子学报), 2001, **18**(4): 340-344 ( in Chinese).
- [ 9 ] Flood C J, Walker D R, Drieh M van. CW diode pumping and FM mode locking of a Nd:KGW laser [ J ]. *Appl Phys B*, 1995, **60**(2-3): 309-312.
- [ 10 ] Lettenberger M, Wolfm K. Optimized Kerr lens mode-locking of a pulsed Nd:KGW laser [ J ]. *Opt. Commun.*, 1995, **131**(4-6): 295-300.
- [ 11 ] Findeisen J, Eichler H J, Peuser P. Self-stimulated transversally diode pumped Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Raman laser [ J ]. *Opt. Commun.*, 2000, **181**(1-3): 129-133.
- [ 12 ] Grabtchikov A S, Kuzmiii A N, Lisinetskii V A, et al. Stimulated Raman scattering in Nd:KGW laser with diode pumping [ J ]. *J. Alloys Compd.*, 2000, **300-301**: 300-302.
- [ 13 ] Liu Jing, Zheng Zhiqiang, Huang Shujie, et al. Anisotropic absorption spectra and up-conversion of Nd<sup>3+</sup>:KGW crystal [ J ]. *J. Synthetic Crystal* (人工晶体学报), 2006, **35**(4): 897-902 ( in Chinese).
- [ 14 ] Zhao Suling, Hou Yanbing, Dong Jingfeng. Upconversion luminescence of rare earth ions [ J ]. *Semiconductor Optoelectronics* (半导体光电), 2000, **21**(4): 241-244 ( in Chinese).

## Upconversion Luminescence in High-doped Nd:KGW Laser Crystal

TAO Shao-hong JIANG Hai-he LI Lin-feng LUO Jian-qiao YIN Shao-tang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract** Upconversion of rare-earth ions has been paid more attention because of its application in visible laser and display area. Nd:KGW radiated yellow-orange luminescence under excitation of 808 nm diode laser, and the upconversion spectrum was measured. The upconversion emission peak wavelengths are at 657, 631, 610, 596 and 540 nm. We analyzed the mechanism, and discussed the effect of upconversion on the infrared laser of Nd ions. The feasibility of Nd upconversion laser is also discussed. For comparison, the upconversion emission spectrum of Nd:YLF was also measured. The results indicated that the photon avalanche process was happened when high-doped Nd:KGW was excited by high power 808 nm LD, and yellow-green upconversion luminescence happened in the two materials doped with Nd ions. It's difficult to generate upconversion laser of Nd.

**Key words** upconversion emission; Nd:KGW; yellow-orange luminescence; energy transfer

Received date: 2008-05-08

### 向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关液晶和各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、各类显示器件的应用等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。同时,竭诚欢迎社会各界洽谈广告业务、合作组织技术交流与信息发布活动。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 30 元。国内邮发代号: 12-203, 国外发行代号: 4868BM。广告经营许可证号: 2200004000068。

地 址: 长春市东南湖大路 16 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431) 86176059

E-mail: yjx@cimp.ac.cn

国内统一刊号: CN 22-1259/O4

国际标准刊号: ISSN 1007-2780

国际刊名代码 (CODEN): YYXIFY

传 真: (0431) 85682346

网 址: www.yejingyuxianshi.org