

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-08

Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄晶体的光谱分析及中红外发射增强

乐旭星^{1,2}, 王 燕¹, 朱昭捷¹, 李坚富¹, 涂朝阳^{1*}

(1. 中国科学院福建物质结构研究所光电材料化学与物理重点实验室, 福建省福州市 350002;

2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 采用非化学计量配比的提拉法成功生长出 Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ 晶体、Er³⁺/Yb³⁺: SrLaGaO₄ 和 Er³⁺: SrLaGaO₄ 晶体并进行了详细的光谱分析, 同时对纯的 SrLaGaO₄ 晶体进行了热学性能分析。与 Er³⁺: SrLaGaO₄ 晶体相比, Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ 晶体不仅展示了更好的吸收特性, 而且还表现出较弱的近红外发射, 以及优异的中红外发射; Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ 晶体中 2.7 μm 钕激光下能级 ⁴I_{13/2} 的荧光寿命显著减少, 而上能级 ⁴I_{11/2} 的寿命略微下降, 成功抑制了自终止效应。此外, 本工作还研究了 Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ 晶体中 Yb³⁺ 的敏化作用和 Pr³⁺ 离子的去激活作用以及能量传递机制。总之, 引入 Yb³⁺ 和 Pr³⁺ 有利于在 Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ 晶体中实现增强的 2.7 μm 发射, 这使其成为中红外激光的有前途的候选材料。

关键词: SrLaGaO₄ 晶体; Er³⁺ 掺杂; 晶体生长; 中红外激光晶体; 光谱分析

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240061

Spectroscopic Analysis and Mid-Infrared Emission Enhancement in Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ Crystal

LE Xuxing^{1,2}, WANG Yan¹, ZHU Zhaojie¹, LI Jianfu¹, TU Chaoyang^{1*}

(1. Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou City, Fujian Province 350002, P. R. China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Bei Jing, 100039, PR China)

* Corresponding Author, E-mail: tcy@fjirsm.ac.cn; lexuxing@fjirsm.ac.cn

Abstract: Crystals of Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄, Er³⁺/Yb³⁺: SrLaGaO₄, and Er³⁺: SrLaGaO₄ were successfully grown using the non-stoichiometric ratio Czochralski method, and detailed spectroscopic analyses were conducted. Additionally, thermal performance analyses were performed on pure SrLaGaO₄ crystals. Compared with Er³⁺: SrLaGaO₄ crystal, Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ crystal not only shows better absorption characteristics but also exhibits weaker near-infrared emissions, as well as superior mid-infrared emissions. Furthermore, the self-termination effect for the 2.7 μm erbium laser is suppressed successfully since the fluorescence lifetime of the ⁴I_{13/2} lower level of Er³⁺ decreases markedly while that of the upper ⁴I_{11/2} level falls slightly in Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ crystal. Besides, the sensitization effect of Yb³⁺ ion and deactivation effect of Pr³⁺ ion as well as the energy transfer mechanism in Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ crystal were studied in this work. In conclusion, the introduction of Yb³⁺ and Pr³⁺ ions is favorable for achieving an enhanced 2.7 μm emission in Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SrLaGaO₄ crystal which can act as a promising candidate for mid-infrared lasers.

Key words: SrLaGaO₄ crystal; Er³⁺ doping; Crystal growth; Mid-infrared laser crystal; Spectroscopic analysis

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: 2024-03-26

基金项目: 闽都实验室自主部署专项(2020zz108), 国家重点研发项目(2022YFB3605704), 国家自然科学基金区域创新与发展联合基金(U21A20508), 福建省科技计划引导性项目(2022H0043)资助

Supported by Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (2020zz108), National Key Research and Development Program of China (2022YFB3605704); NSFC-Joint Funds for Regional Innovation and Development (U21A20508); Science and Technology Plan Leading Project of Fujian Province (2022H0043)

1 引 言

由于大气中的水蒸气和其它气体(如 CO_2 , CO , N_2O)对 2.5~3 μm 中红外(MIR)波段的激光有强烈的吸收,因此此波段激光在环保、气体流量监测、海洋探测等领域发挥着重要的作用。从医学上说,生物组织中水的含量往往在 70% 以上,2.5~3 μm 波段的激光可以更容易地被生物组织中的水吸收,因此该波段的激光在外科(软组织及骨的切割与缝合、切除手术)、眼科、心血管科、牙科及整形外科等医疗领域已经得到了广泛的应用。另外,该波段激光器在光通信、遥感、光电对抗、地形勘测、测距、分析仪器、激光武器等方面也有着广泛应用^[1-5]。1974 年首次实现了在 Er^{3+} : YAG 晶体上的中红外激光输出。随后,科学家们陆陆续续在 Er^{3+} 激活的 YAlO_3 (YAP)、 $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (YSGG)、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)、 YVO_4 、 CaF_2 等晶体上实现了中红外激光输出^[6-11]。尽管如此,目前仍然有很多问题限制了其工业应用的拓展:(1)晶体在红外波段吸收弱,对泵浦光的利用率较低;(2)竞争性发光渠道。 Er^{3+} 具有丰富的能级,因此有许多跃迁渠道,除了我们需要的中红外发光,还可以发射上转换和近红外的光,削弱中红外发光强度,进一步影响激光功率;(3)由于中红外激光下能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 的寿命远大于上能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 的寿命,而引起的自终止效应;(4)存在无辐射跃迁。由于激光上下能级之间的间距较小,无辐射跃迁的几率较大,这样极大地降低了中红外发光效率^[12]。通过文献查阅调研和理论分析,在晶体基质中引入 Yb^{3+} 作为敏化剂以提高晶体对泵浦光的吸收效率,并通过 Pr^{3+} 的共掺杂来减轻 Er^{3+} 离子的自终止效应,这种方案可能有效提升激光晶体的光谱性能参数并实现激光输出^[13-14]。

对于激光晶体来说,基质的选择是至关重要的,在本工作中,我们首次探索了 SrLaGaO_4 (SLGO) 晶体作为激光晶体的基质材料。该晶体属于四方晶系,熔点 1520 $^\circ\text{C}$,晶胞参数 $a=b=3.645 \text{ \AA}$, $c=11.874 \text{ \AA}$,密度为 6.383 g/cm^3 。经文献调研和性能测试,SLGO 晶体作为新的中红外激光晶体基质的潜力主要体现在:(1)较好的热学性能。高功率激光器对激光晶体要求更高的热损伤阈值;(2)较低的声子能量。多声子跃迁是一种能量耗散过程,其中激发态电子通过与晶格的声子相互作用而无辐射地返回到低能级,这减少了辐射跃迁的

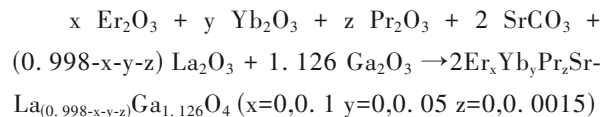
机会,降低了激光效率。较低的声子能量意味着在两个能级之间的能量差大于声子能量,无辐射跃迁发生的几率就会降低,从而增加了中红外激光的输出效率;(3)独特的部分无序结构。 Sr^{2+} 和 La^{3+} 阳离子在同一个格位上的随机分布,这种无序性导致晶体内部的局部电场变化,从而影响了掺杂离子的能级结构。这种能级的分布会导致吸收和发射光谱的展宽,因为掺杂离子可以在更宽的能量范围内吸收和发射光。这对于超短脉冲激光的应用尤为关键,光谱越宽,理论上可以产生的脉冲持续时间越短。相较于商用的 GGG、YSGG、YAG 等晶体,SLGO 晶体提供了更宽的半峰宽度,展现出其作为中红外波段激光介质的潜力^[15-18]。

本工作克服了 SLGO 晶体生长困难,易陶瓷化等缺点,多次生长并优化工艺方案,首次生长了 Er : SLGO 晶体、 Yb^{3+} 共掺杂的 Er : SLGO 晶体,以及 Yb^{3+} 和 Pr^{3+} 共掺杂的 Er : SLGO 晶体,研究了热学性能和光谱性能,还探讨 Yb^{3+} 和 Pr^{3+} 掺杂对晶体性能的影响及能量传递机制。

2 实 验

2.1 晶体生长

化学原料使用了高纯度的氧化物: La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 的纯度为 5N, SrCO_3 的纯度为 4N,晶体生长所采用的化学计量比根据以下方程式进行调整:



多晶料的合成流程包括混合原料、在 1200 $^\circ\text{C}$ 下烧结 48 小时、研磨、压制成型,随后在 1250 $^\circ\text{C}$ 下进行第二次烧结以确保反应的完全性,通过 X 射线衍射来确认是否为纯相^[19-23]。

采用提拉法生长得到的晶体 SLGO,如图 1。分别生长了纯的 SLGO、掺杂的 10 at. % Er^{3+} : SLGO、10 at. % Er^{3+} /5 at. % Yb^{3+} : SLGO 以及 10 at. % Er^{3+} /5 at. % Yb^{3+} /0.15 at. % Pr^{3+} : SLGO。在进行晶体生长之前先制备对应多种浓度的粉晶进行浓度筛选,优化出特定浓度,同时确保晶体结构稳定性和优化激光性能。经过多次晶体生长实验,我们发现当 Er 掺杂浓度超过 10% 时,晶体容易出现陶瓷化现象,这大大降低了晶体生长的成功率。对应掺杂离子的选择主要确保相的纯度和采用 c 向籽晶生长,沿 c 轴生长可以减少晶体中的位错和

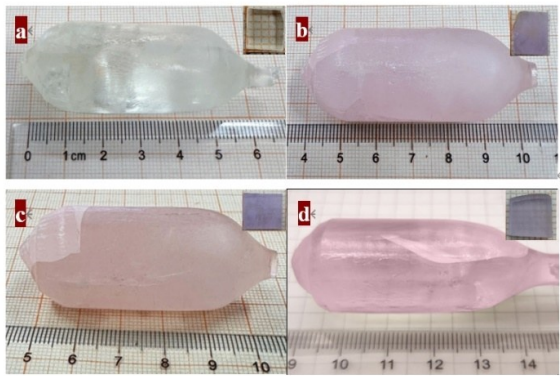


图1 晶体照片:(a) 纯 SLGO, (b) 10 at.% Er^{3+} : SLGO, (c) 10 at.% $\text{Er}^{3+}/5$ at.% Yb^{3+} : SLGO, (d) 10 at.% $\text{Er}^{3+}/5$ at.% $\text{Yb}^{3+}/0.15$ at.% Pr^{3+} : SLGO

Fig. 1 Crystal Photographs: (a) Pure SLGO, (b) 10 at.% Er^{3+} : SLGO, (c) 10 at.% $\text{Er}^{3+}/5$ at.% Yb^{3+} : SLGO, (d) 10 at.% $\text{Er}^{3+}/5$ at.% $\text{Yb}^{3+}/0.15$ at.% Pr^{3+} : SLGO

裂纹,因为沿这个方向生长时晶体受到的机械应力较小。严格控制生长条件,在高纯 N_2 下生长,生长速率在 0.8-1 mm/h,旋转速率在 8-12 rounds/min。晶体生长完成后,以 10-30 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度冷却至环境温度。晶体在 N_2 - H_2 气体混合物中于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 进行退火处理,退火时间大于 60 小时,去除色心。在晶体生长技术方面,经多次实验确定了 La_2O_3 和 Ga_2O_3 的最佳质量分数,分别为 0.998 wt% 和 1.126 wt%,这一精细调整的化学配比是实现高品质 SLGO 晶体生长的关键。如果熔体中的 La 含量过高,则只会发生多晶生长,这是由 $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ 的原生结晶引起的,同时 La 含量过低则易生长出 $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ 的杂相^[19]。

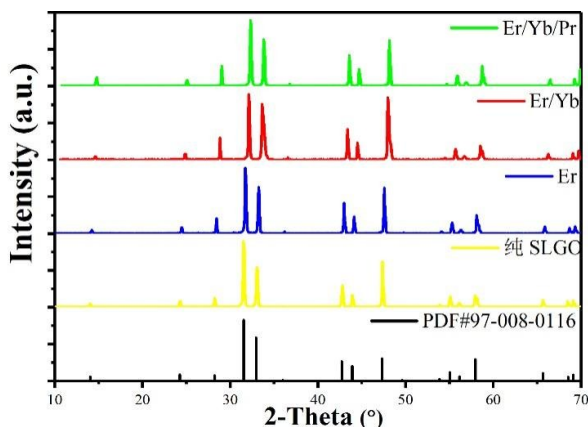


图2 所生长的 SLGO 系列晶体的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the grown SLGO series crystals

图2展示了 SrLaGaO_4 晶体的 X 射线衍射图谱。谱图清晰,所有峰都与标准峰对齐,没有杂峰,表明掺杂后 SrLaGaO_4 结构得以保留。随着离

子掺入,观察到峰向高角度移动,这一现象在多离子掺杂的样品中比单一掺杂的样品更为明显。由于掺杂离子半径小于 La^{3+} ,导致晶格单元减小,进而减小了晶胞参数。这一点由 XRD 图谱中峰向右移证实。当引入两种不同的离子时,可能会引入额外的晶格应变,进一步使峰向右移动。尽管稀土离子之间的半径差异最小,然而它们的强度却有所不同,这可能是由于特定晶体取向影响了衍射强度。

2.2 样品表征

对于生长的晶体,通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测量晶体中掺杂离子的实际浓度。晶体的相结构通过 X 射线衍射仪(XRD)测量。热学性能通过热膨胀仪(DIL402 PC),激光导热系数测量仪(LFA457)测量。室温下的吸收光谱通过分光光度计(PerkinElmer UV-VISNIR Lambda 980)测量,发射光谱和荧光衰减曲线通过荧光光谱仪(FLS980)测量。使用的光源是频率为 20 Hz 的氙气灯,激发侧的狭缝宽度为 2 nm,发射侧的狭缝宽度为 0.5 nm,光子数超过 3000。没有设定固定的停止条件,测量会在荧光强度衰减到可以拟合到衰减时间值时停止。用于光谱分析的样品为 c 向切割,尺寸为 10.0 \times 10.0 \times 1.0 mm^3 。

3 结果与讨论

如图3所示的 SrLaGaO_4 晶体的结构示意图,二价的 Sr^{2+} 离子和三价的 La^{3+} 离子在相同的晶格位点上以 1:1 的比例随机分布。

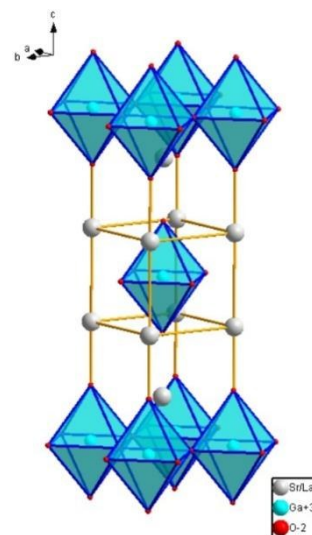


图3 SLGO 晶体结构

Fig. 3 Crystallographic Structure of SrLaGaO_4

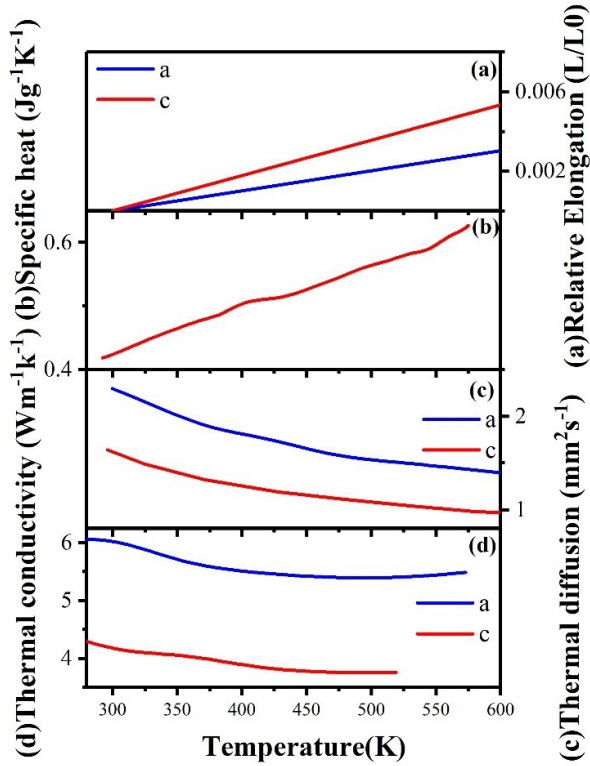


图4 (a) 平均热膨胀系数, (b) 在 300 K 时的比热, (c) 在 300 K 时的热扩散系数, (d) 沿 a 和 c 轴的热导率

Fig. 4 (a) Average thermal expansion coefficient, (b) Specific heat at 300 K, (c) Thermal diffusivity at 300 K, (d) Thermal conductivity along a and c axes

热导率是评价激光晶体的一个重要指标, 图 4 是测得的 SLGO 晶体的热学性能参数, 根据公式:

$$K = \rho C_p \lambda \quad (1)$$

晶体的热导率 k 可由密度 ρ 、比热 C_p 和热扩散系数 λ 经计算获得。(a) 平均热膨胀系数 $a_a=10.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $a_c=17.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 该系数反映了材料对热应力的响应能力, a 轴和 c 轴差异较大表明存在相对较强的各向异性, 为了保护 SLGO 晶体免受各向异性热膨胀可能造成的开裂, 在晶体生长退火过程中应使用较小的冷却速率。(b) 比热在 300 K

时 $C_p=0.44 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 温度升高到 550 K 的过程比热接近线性升高, 比热表明了材料储存热能的能力, 高比热意味着材料在加热或冷却过程中温度变化较慢。(c) 热扩散系数在 300 K 时为 $\lambda_a=2.307 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $\lambda_c=1.648 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, 热扩散系数描述了热量在材料中传播的速度, 沿 a 轴和 c 轴测得的两个值都随着温度的升高而减小。(d) 经计算, 沿 a 和 c 轴的热导率分别为 $6.06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $4.30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

SLGO 与其他晶体材料的热学性能对比列于表 1 中。与其他无序激光晶体 $\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$ 和 SrLaAlO_4 等相比有较高的热导率, 高热导率意味着材料能快速传导热量, 因此有作为新的激光晶体基质的潜力。

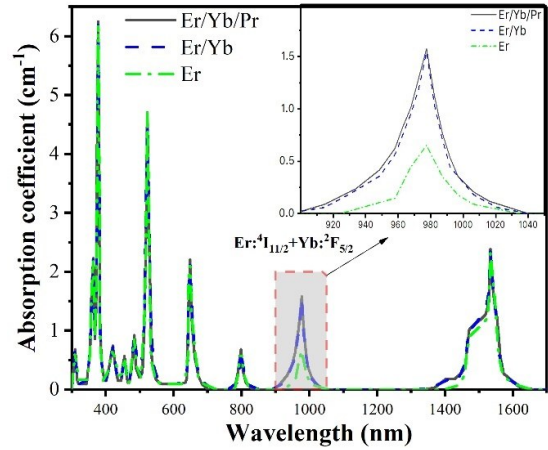


图5 室温下 Er^{3+} : SLGO、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SLGO 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of Er^{3+} : SLGO, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SLGO, and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO crystals at room temperature

图 5 展示了 Er^{3+} : SLGO、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SLGO 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体的吸收光谱, 突出了 Er^{3+} 的特征吸收带和成功的掺杂, 对于 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体, 其掺杂离子格位浓度为 Er^{3+} 离子 $1.2 \times$

表 1 SLGO 与其他晶体材料的热学性能对比

Tab. 1 Comparison of Thermal Properties of SLGO with Other Crystalline Materials

晶体	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	热导率 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)		最大声子能量 (cm^{-1})	参考文献
		a 轴向	c 轴向		
SrLaGaO_4	1520	6.06	4.30	554	本工作
SrLaAlO_4	1650	5.43	4.12	734.9	[24]
$\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$	1576	1.41	2.7	750	[25]
$\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$	1588	1.95	2.67	560	[5]
CaYAlO_4	1810	3.7	3.2	756	[26]
YAG	1970	13		857	[27]
GGG	1750	6.4		1075	[27]

10²⁰ ions/cm³、Yb³⁺离子 0.4×10²⁰ ions/cm³、Pr³⁺离子 0.2×10²⁰ ions/cm³。在 Er³⁺/Yb³⁺: SLGO 中, Er³⁺和 Yb³⁺的离子浓度分别达到 1.4×10²⁰ ions/cm³和 0.4×10²⁰ ions/cm³, 而单掺杂 Er³⁺的 SLGO 晶体中, Er³⁺离子浓度为 1.0×10²⁰ ions/cm³。Yb³⁺作为 Er³⁺的敏化剂, 在 980 nm 附近增强吸收, 光谱参数如表 2 所示。

图 6 展示了掺杂 Er³⁺和各种共掺杂剂的 SLGO 晶体的近红外(NIR)区域和中红外发射光谱, 分别见图 6(a)和图 6(b)。在近红外区域, 特别是在 1533 nm 附近, 我们观察到 Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SLGO 晶体中由于 Pr³⁺的引入, 导致 Er³⁺的发射强度明显减弱。这表明 Pr³⁺的加入影响了 Er³⁺在这一区域的发射特性, 这可能是由于 Pr³⁺的存在改变了能量传递机制, 减少了 Er³⁺: ⁴I_{13/2}能级的粒子数。

在中红外区域, SLGO 晶体的发射光谱揭示了一个峰值在 2720 nm 的显著发射增强, 这对应于 Er³⁺: ⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}的跃迁。尤其是在 Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SLGO 晶体中, 展现出最强的中红外发射, 这强调了共掺杂在提高中红外激光输出方面的积极效果。Yb³⁺的引入通过 ET1 过程促进了对 Er³⁺: ⁴I_{11/2}能级的能量转移, 而 Pr³⁺的加入通过 ET3 过程减少了 Er³⁺: ⁴I_{13/2}能级上的粒子数, 这两种机制协同作用优化了 2720 nm 发射。

SLGO 与其他晶体材料的光谱数据对比列于表 2 中, 表中 Er³⁺掺杂浓度均为 10 at %, Yb³⁺掺杂浓度均为 5 at %, Pr³⁺掺杂浓度均为 0.15 at %。吸收截面 σ_a可以通过以下方程确定:

$$\sigma_{abs} = \frac{a}{N_m} = \frac{2.303}{l} OD \quad (2)$$

表 2 Er³⁺: SLGO、Er³⁺/Yb³⁺: SLGO 和 Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SLGO 与其他掺 Er 激光晶体的光谱数据

Tab 2 Spectroscopic data of Er³⁺: SLGO, Er³⁺/Yb³⁺: SLGO, and Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SLGO compared with other Er-doped laser crystals.

晶体	σ _a @	⁴ I _{11/2} , σ _e	Er: ⁴ I _{11/2}		Er: ⁴ I _{13/2}		参考文献
	980		τ _f	η _i ET2 (%)	τ _f (ms)	η _i ET3 (%)	
	(10 ⁻²¹ cm ²)	(10 ⁻¹⁹ cm ²)	(ms)				
Er ³⁺ : SLGO	1.63	3.56	0.58	~	7.91	~	
Er ³⁺ /Yb ³⁺ : SLGO	1.98	4.48	0.48	~	7.85	~	本工作
Er ³⁺ /Yb ³⁺ /Pr ³⁺ : SLGO	1.89	4.58	0.44	24.1	1.21	84.7	
Er ³⁺ /Pr ³⁺ : SLA	1.4	3.4	0.73	31.1	0.93	79	[28]
Er ³⁺ /Pr ³⁺ : GGG	3.59	13.74	0.38	61.2	0.31	91.5	[8]
Er ³⁺ /Yb ³⁺ /Pr ³⁺ : CLGO	~	2.38	0.63	18.2	1.12	86.7	[13]

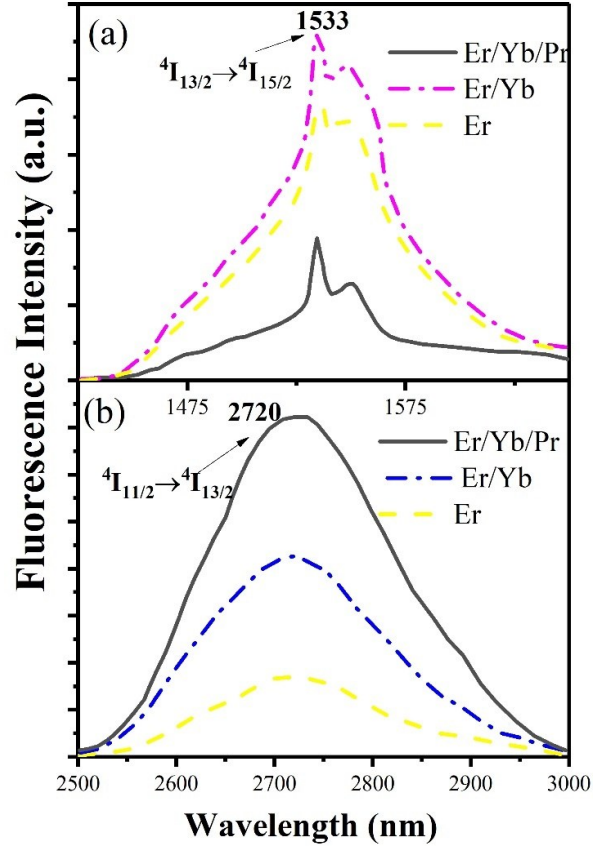


图 6 Er³⁺: SLGO、Er³⁺/Yb³⁺: SLGO 和 Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SLGO 晶体的(a)近红外和(b)中红外发射光谱

Fig. 6 (a) Near-infrared and (b) mid-infrared emission spectra of Er³⁺: SLGO, Er³⁺/Yb³⁺: SLGO, and Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SLGO crystals

其中 λ 是波长, l 是晶体的厚度, OD 是光密度, 可以通过吸收光谱获得, N_m 是晶体中掺杂 Er³⁺离子的格位浓度。

发射截面使用 Füchtbauer-Ladenburg (F-L) 方程计算:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I(\lambda) \beta}{8\pi c n^2 \tau_r \int I(\lambda) \lambda d\lambda} \quad (3)$$

其中 $\frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) \lambda d\lambda}$ 是实验发射光谱的标准化线形函数

数, β 是荧光分支比, c 是光速, n 是折射率, τ_r 是辐射寿命。荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_r 是通过 Judd-Ofelt (J-O) 理论^[29] 计算得到, 该理论提供了对电偶极发射概率的估计。荧光寿命 τ_f 是实际实验测量得到的。根据荧光寿命 τ_f 可以使用以下方程确定 Er^{3+} 到 Pr^{3+} 在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体中的能量转移效率:

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_A} \quad (4)$$

计算掺杂 Pr^{3+} 的能量转移效率时, 其中 τ_{DA} 是 Er^{3+} 在 Pr^{3+} 存在时的寿命, τ_A 是 Er^{3+} 在 Pr^{3+} 不存在时的寿命, 计算掺杂 Yb^{3+} 的能量转移效率时 τ_{DA} 是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的 $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2}$ 寿命, τ_A 是 Yb^{3+} 的 $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2}$ 寿命。在掺入 Yb^{3+} 后吸收截面增加, $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2}$ (ET1) 的能量传递效率为 61.1%, 这说明通过共掺 Yb^{3+} 确实可以很大程度上增强 Er^{3+} 对泵光的吸收利用; 掺入 Pr^{3+} 后发射截面增加, $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Pr}^{3+}: {}^1\text{G}_4$ (ET2) 和 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Pr}^{3+}: {}^3\text{F}_3$ (ET3) 的能量传递效率分别为 24.1% 和 84.7%。这些数值意味着 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2}$ 的寿命在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体中比 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2}$ 的寿命下降得更快。由表 2 对比可知 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体的能量传递效率与其他一些晶体相当。

图 7 给出了 Er^{3+} : SLGO、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SLGO 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体中 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2}$ 能级, $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2}$ 能级和 $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2}$ 能级的衰减曲线, 分别见图 7(a) 和图 7(b) 和图 7(c)。对 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命对比, 我们可以看到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SLGO 相比于仅掺杂 Er^{3+} 的晶体展现出了轻微变化的荧光寿命, 而 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体则因为能量传递过程的影响而显示出荧光寿命的显著减少。

在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SLGO 晶体中, Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量转移过程 (ET1) 对于 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级的影响表现为荧光寿命的轻微增加, 这反映了增强的 2.7 μm 发射。对于 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体, ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级的快速衰减揭示了 Pr^{3+} 的引入带来了显著的能量传递过程 (ET3), 导致了 1.5 μm 发射的减弱和荧光寿命的减少。此外, Pr^{3+} 的共掺杂还表明了避免自终止现象和提高整体激光效率方面的潜在优势。

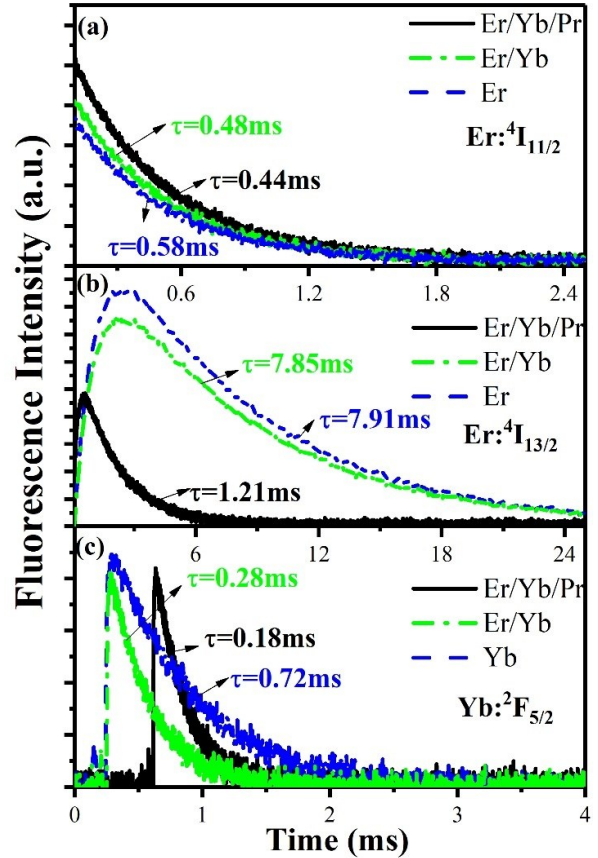


图 7 Er^{3+} : SLGO、 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SLGO 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体中 (a) $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2}$ 能级, (b) $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2}$ 能级和 (c) $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2}$ 的衰减曲线

Fig. 7 Decay curves of (a) $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2}$ level, (b) $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2}$ and (c) $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2}$ in Er^{3+} : SLGO, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SLGO, and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO crystals

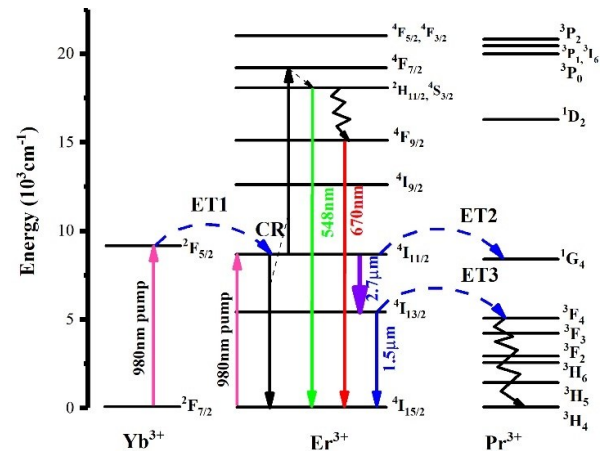


图 8 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体中 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Pr^{3+} 离子间的能量传递图

Fig. 8 The energy transfer diagram among Yb^{3+} , Er^{3+} , and Pr^{3+} ions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO crystal

图 8 描述了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: SLGO 晶体中导致 2.7 μm 发射增强的能量传递机制。(1) 在晶体被

980 nm的光激发之后, Yb³⁺离子吸收泵浦光能量并通过⁴I_{15/2}→⁴I_{11/2}的跃迁, Er³⁺离子也将通过相同的跃迁吸收能量。同时, Yb³⁺通过共振能量传递过程ET1(Yb³⁺: ²F_{5/2}→ Er³⁺: ⁴I_{11/2})将吸收的部分能量传递给Er³⁺离子。这导致了Er³⁺: ⁴I_{11/2}能级上的粒子数大幅增加, 进而强化了对应2.7 μm波长的Er³⁺: ⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}跃迁的荧光发射;(2)当Er³⁺离子从⁴I_{11/2}能级通过ET2传递能量给Pr³⁺离子的¹G₄能级时, 这个过程减少了Er³⁺离子在⁴I_{11/2}能级上的粒子数。因为Er³⁺离子数量减少, 自终止的可能性也随之降低, 因为少了Er³⁺离子间的接触和相互作用机会。此外, 将能量传递给Pr³⁺离子也避免了Er³⁺离子间可能发生的能量损失, 因此有助于减少非辐射复合的概率;(3)Er³⁺: ⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}跃迁虽然会增加Er³⁺: ⁴I_{13/2}能级上的粒子布居数, 但Pr³⁺离子的引入和相应的ET3能量传递过程(Er³⁺: ⁴I_{13/2}→Pr³⁺: ³F₄)能够有效地将这部分能量转移出去, 减少了Er³⁺: ⁴I_{13/2}能级上的粒子数。这不仅减弱了1.5 μm的近红外发射并缩短了激光下能级的寿命, 同时也阻止了可能导致自终止的粒子数积累。(4)交叉弛豫(CR): Er³⁺: ⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}的有效跃迁以及CR过程(Er³⁺: ⁴I_{11/2}+⁴I_{11/2}→⁴F_{7/2}+⁴I_{15/2})

共同作用降低了Er³⁺: ⁴I_{11/2}能级上的粒子数, 并减弱了红绿上转换发射光。

4 结 论

总之, 本工作对Er³⁺: SLGO, Er³⁺/Yb³⁺: SLGO和Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SLGO晶体光学性质的研究证明了它们在中红外激光应用中的潜力。Yb³⁺和Pr³⁺离子的添加显著增强了中红外发射, 并减少了近红外发射。Yb³⁺作为一个有效的敏化剂, 改善了在980 nm的吸收, 而Pr³⁺离子的存在减弱了1.5 μm荧光发射。值得注意的是, 在Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺:

SLGO中, ⁴I_{13/2}能级的荧光寿命从Er³⁺: SLGO的7.91 ms减少到了1.21 ms, 而⁴I_{11/2}能级的寿命从0.58 ms减少到了0.44 ms。中红外激光上、下能级特别是下能级⁴I_{13/2}荧光寿命的减少, 说明了共掺杂Pr³⁺在抑制自终止效应和提高2.7 μm发射强度方面的有效性。这些研究结果证明Er³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺: SLGO晶体可以作为中红外激光器的潜在候选者。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesis-Details#10.37188/CJL.20240061>。

参 考 文 献:

- [1] PENG J T, XIA H P, WANG P Y, *et al.* Mid-infrared emission properties of Ho³⁺ doped LiYF₄ single crystals[J]. *Chin. J. Luminesc*, 2013, 34(6): 702-710.
- [2] LUO J, SUN D, ZHANG H, *et al.* Growth, spectroscopy, and laser performance of a 2.79 μm Cr,Er,Pr: GYSGG radiation-resistant crystal[J]. *Opt Lett*, 2015, 40(18): 4194.
- [3] WANG Y, LI J, ZHU Z, *et al.* Dual function of Nd³⁺ in Nd,Er: LuYSGG crystal for LD pumped similar to 3.0 μm mid-infrared laser[J]. *Opt Express*, 2015, 23(14): 18554-18562.
- [4] LI C, LIU J, JIANG S, *et al.* 2.8 μm passively Q-switched Er: CaF₂ diode-pumped laser[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(5): 1570.
- [5] WANG Y, LI J, ZHU Z, *et al.* Bulk crystal growth, first-principles calculation, and optical properties of pure and Er³⁺-doped SrLaGa₃O₇ single crystals[J]. *Cryst Growth Des*, 2016, 16(4): 2289-2294.
- [6] STONEMAN R C, ESTEROWITZ L. Efficient resonantly pumped 2.8 μm Er³⁺: GSGG laser[J]. *Opt Lett*, 1992, 17(11): 816.
- [7] YAN X li, WU X, ZHOU J fei, *et al.* Growth of laser single-crystals Er: YVO₄ by floating zone method[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 220(4): 543-547.
- [8] WANG Y, YOU Z, LI J, *et al.* Spectroscopic investigations of highly doped Er³⁺: GGG and Er³⁺/Pr³⁺: GGG crystals[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2009, 42(21): 215406.
- [9] XIA H, FENG J, WANG Y, *et al.* The effects of Ho³⁺ and Pr³⁺ ions on the spectroscopic properties of Er³⁺ doped SrGdGa₃O₇ crystals used in mid-infrared lasers[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2015, 48(43): 435106.
- [10] BI L, DI X Q, ZHAO J P, *et al.* Spectral parameter calculation of Ho³⁺, Tm³⁺ co-doped KYb(WO₄)₂ laser crystal[J]. *Chin. J. Luminesc*, 2018, 39(5): 615-620.
- [11] YANG X Y, LIU Y Y, TIAN Y, *et al.* Mid-infrared erbium doped fluoride fiber continuous laser and its numerical analy-

- sis[J]. *Chin. J. Luminesc*, 2023, 39(6): 1-9.
- [12] LIAO J Y, CHEN H L, NIU X C, *et al.* Growth and properties of novel mid-infrared laser crystal $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+} : \text{PbF}_2$ [J]. *Chin. J. Luminesc*, 2021, 42(12): 1852-1862.
- [13] LIU Y, YOU Z, XIA H, *et al.* Co-effects of Yb^{3+} sensitization and Pr^{3+} deactivation to enhance 2.7 μm mid-infrared emission of Er^{3+} in $\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$ crystal[J]. *Opt Mater Express*, 2017, 7(7): 2411-2423.
- [14] XU C Y, JIAN C, XU Y T, *et al.* Fabrication and spectroscopic properties of heavily Pr^{3+} doped selenide chalcogenide glass and fiber for mid-infrared fiber laser[J]. *Chin. J. Luminesc*, 2022, 43(06): 851-861.
- [15] DABKOWSKI A, DABKOWSKI H A, GREEDAN J E. SrLaGaO_4 - Czochralski crystal growth and basic properties[J]. *J Cryst Growth*, 1993, 132(1): 205-208.
- [16] DROZDOWSKI M, PAJACZKOWSKA A, KASPROWICZ D, *et al.* Elastooptic constants of SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 single crystals determined by Brillouin scattering[J]. *Acta Phys Pol A*, 1997, 92(1): 177-181.
- [17] BERKOWSKI M, FINK-FINOWICKI J, GUTOWSKI M. Role of crystal-melt interface and surface tension on czochralski growth of substrate materials with K_2NiF_4 structure[J]. *Acta Phys. Pol. A*, 1997, 92(1): 197-200.
- [18] KAMBA S, BUIXADERAS E, PAJACZKOWSKA A. Polarized infrared reflectivity spectra of SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 single crystals[J]. *Phys. Status Solidi A*, 1998, 168(1): 317-324.
- [19] UECKER R, REICHE P, GANSCHOW S, *et al.* Investigation of crystal growth of SrPrGaO_4 and SrLaGaO_4 [J]. *Acta Phys. Pol. A*, 1997, 92(1): 23-34.
- [20] RYBAROMANOWSKI W, GOLAB S, DEREN P, *et al.* Investigation of as grown and induced structural defects in SrLaXO_4 ($\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$) crystals[J]. *Acta Phys. Pol. A*, 1997, 92(1): 191-196.
- [21] PAJACZKOWSKA A, Synthesis GLOUBOKOV A. , growth and characterization of tetragonal ABCO4 crystals[J]. *Prog Cryst Growth Ch*, 1998, 36(1-2): 123-162.
- [22] PAJACZKOWSKA A, KLOS A, KASPROWICZ D, *et al.* Influence of oxygen on the growth of some oxide crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1999, 198-199: 440-443.
- [23] JIANG C, ZHANG X, WANG J, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of a novel red phosphor $\text{SrLaGaO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(3): 1269-1276.
- [24] PAN Z, DAI X, LEI Y, *et al.* Crystal growth and properties of the disordered crystal $\text{Yb} : \text{SrLaAlO}_4$: a promising candidate for high-power ultrashort pulse lasers[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(24): 3388-3395.
- [25] LIU Y, PAN F, TU C, *et al.* Structure, first-principles calculations and yellow spectral properties of $\text{Dy}^{3+} : \text{CaLaGa}_3\text{O}_7$ single crystal[J]. *J Lumin*, 2021, 236: 118122.
- [26] LAN H, LOISEAU P, AKA G. Crystal growth and optical spectroscopic properties of $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped CaYAlO_4 crystal for yellow laser emission[J]. *Opt Mater*, 2022, 133: 112899.
- [27] QIAO Y, SUN D, ZHANG H, *et al.* Growth, thermal, and optical properties of a novel mid-infrared $\text{Ho} : \text{LuYAP}$ laser crystal[J]. *Cryst. Growth Des*, 2023, 23(7): 5338-5345.
- [28] WANG Y, CHENG J, GONG Y, *et al.* Benefit of Pr^{3+} ions to the spectral properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+} : \text{SrLaAlO}_4$ crystal for use in 2.7 μm mid-infrared laser[J]. *J. Lumin*, 2023, 263: 120049.
- [29] OFELT G S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions[J]. *J. Chem. Phys*, 1962, 37(3): 511-520.



乐旭星(1997-),男,江西抚州人,硕士研究生,2021年于南昌大学获得学士学位,主要从事激光晶体生长光谱性能研究。

E-mail:lexuxing@fjirsm.ac.cn



涂朝阳(1963-),男,福建福州人,博士,研究员,博士生导师,2003年于中国科学院福建物质结构研究所取得博士学位,主要从事激光和非线性光学晶体新材料的探索研究工作。

E-mail:tcy@fjirsm.ac.cn