

钨酸钇钠晶体中 Tm^{3+} 的光谱特性*

宋 峰^{1)†} 苏 静¹⁾ 谭 浩¹⁾ 商美茹¹⁾ 吴朝晖¹⁾ 田建国¹⁾ 张光寅¹⁾ 程振祥²⁾ 陈焕鑫²⁾

¹⁾ 南开大学光子学中心, 天津 300071)

²⁾ 山东大学晶体研究所, 济南 250100)

(2003 年 10 月 16 日收到, 2004 年 1 月 9 日收到修改稿)

测量了 $Tm^{3+} : NaY(WO_4)_2$ 晶体的吸收光谱、发射光谱和激发光谱, 利用 J-O 理论计算了钨酸钇钠晶体的强度参数: $\Omega_2 = 7.21304 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.504766 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.977784 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 以及 Tm^{3+} 的光学参数包括各能级的荧光寿命和荧光分支比、积分发射截面等, 在计算了 Tm^{3+} 的自发辐射概率时, 同时考虑了电偶极跃迁和磁偶极跃迁. 研究了其发光特性和跃迁通道, 发现存在 $^1D_2 + ^3H_6 \rightarrow ^1G_4 + ^3F_4$ 的交叉弛豫.

关键词: $Tm^{3+} : NaY(WO_4)_2$ 晶体, 吸收光谱, 激发光谱, 发射光谱

PACC: 7855, 4255R

1. 引 言

近年来, 随着固体激光器、光纤放大器、光纤激光器等领域的蓬勃发展, 稀土掺杂材料的发光研究也越来越受到人们的关注^[1-6]. 其中 Tm^{3+} 以其丰富的能级结构, 在可见光和红外光区诱人的荧光发射谱线, 如 450 和 475nm 的蓝光、 $2\mu\text{m}$ 左右的可用于医疗的近红外光而受到研究者的广泛重视. 本文所用的稀土掺杂基质为 $NaY(WO_4)_2$ 晶体, 它不仅有良好的机械稳定性和化学稳定性, 而且具有较宽的吸收峰和容易生长的特性, 这与曾有文献报道过的稀土掺杂基质如钒酸钇、YAG 等相比更符合现代光学及通信的发展要求^[5,6].

$NaY(WO_4)_2$ 晶体为四方晶系单轴晶体, 空间群是 C_{4h}^6 ^[7]. 由于 $Tm^{3+} : NaY(WO_4)_2$ 晶体中 Tm^{3+} 离子和 Na 离子相互位置并不固定, 所以 Tm^{3+} 在晶体中具有无序性, 因而导致晶体 Tm^{3+} 的吸收峰较宽, 这有利于抽运光特别是二极管光源的吸收. 本文以单掺 Tm^{3+} 的 $NaY(WO_4)_2$ 晶体为样品, 测量了其吸收光谱、发射光谱和激发光谱, 计算了钨酸钇钠晶体中 Tm^{3+} 的光谱参数, 对其发光特性和跃迁通道也进行了深入的研究. 在计算自发辐射概率时, 我们考虑了 Tm^{3+} 在磁偶极跃迁的影响, 这在国内尚未见报道.

这对以前只考虑电偶极跃迁情况而计算出的结果起到了很好的修正作用.

2. 实 验

本实验所用 $NaY(WO_4)_2$ 晶体是采用 CS 提升法^[7] 生长而成, Tm^{3+} 离子掺杂浓度为 0.5% wt, 样品折射率为 1.9. 样品双面抛光, 表面光洁度良好, 厚度为 2.76mm.

光谱测试在常温下进行, 采用 UV-365 型吸收光谱仪测得样品的吸收光谱, 测量范围为 300—2000nm. 利用美国 SPEC 公司生产的 F111AI 型荧光光度计测得样品的激发光谱和发射光谱.

3. 结果与讨论

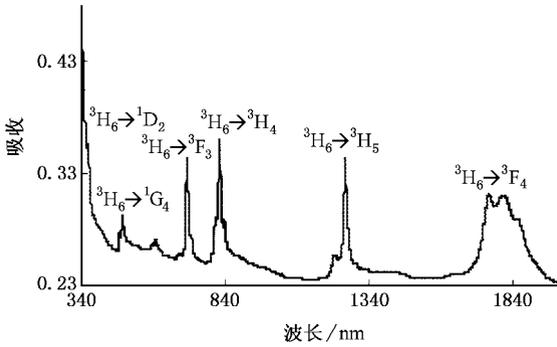
3.1. 吸收光谱以及光谱参数的计算

图 1 为 $Tm^{3+} : NaY(WO_4)_2$ 室温下的吸收光谱, 图中还标注了相对应的能级跃迁. 在只考虑电偶极跃迁时, 由 J-O 理论模型^[8,9] 可知:

$$S_{el} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | 4f^N(SL)J \| U^{(\lambda)} \| 4f^N(S'L')J' |^2, \quad (1)$$

* 国家自然科学基金(批准号 60377033, 60025512)和教育部重点基金(批准号 01047)资助的课题.

† E-mail: fsong@nankai.edu.cn; 电话: 022-23503620.

图1 $\text{Tm}^{3+}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 吸收光谱

式中 S_{ed} 表示 Tm^{3+} 电子组态的 SLJ 能级到 $S'L'J'$ 能级的跃迁谱线强度, Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 为晶体的强度参数, $|4f^n(SL)J \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^n(S'L')J'|$ 为约化矩阵元, 它基本不随基质的变化而变化.

$$f_{\text{exp}} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 \bar{\lambda}^2 N_0} \int \alpha(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

式中 f_{exp} 为实验振子强度, m_e , c , e 分别为电子的质量、速度和电量, $\bar{\lambda}$ 为电子跃迁的中心谱线波长, N_0 为单位体积的 Tm^{3+} 的浓度, $\alpha(\lambda)$ 为吸收系数.

$$f_{\text{cal}}^{\text{ed}} = \frac{8\pi^3 m_e c}{3h\lambda(2J+1)} \times \frac{1}{n} \left[\frac{n^2 + 2}{9} \right] S_{\text{ed}}, \quad (3)$$

式中 $f_{\text{cal}}^{\text{ed}}$ 为考虑电偶极跃迁下的理论振子强度, n 为晶体的折射率, h 为普朗克常量.

电偶极跃迁下的自发辐射概率 A_{ed} 则可由下式得到:

$$A_{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 e^2 n(n^2 + 2)^2}{27h\lambda^3(2J+1)} S_{\text{ed}}. \quad (4)$$

利用(1)–(4)式计算得到 $\text{Tm}^{3+}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 的强度参数 Ω_t 为

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= 7.21304 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \\ \Omega_4 &= 0.504766 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \\ \Omega_6 &= 0.977784 \times 10^{-20} \text{ cm}^2. \end{aligned}$$

一般来说, 强度参数 Ω_2 反映了基质配位场的对称性和有序性, Ω_2 越大, 基质的共价性越强; 反之, 离子性越强. Ω_4/Ω_6 的比值代表了奇晶场项的大小及跃迁分支比, 比值越大, 说明晶场的五次项相对于三次项越小^[10]. 表1列出了几种不同掺 Tm^{3+} 基质的强度参数, 可以看到 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 的 Ω_2 较 YVO_4 , AYF , ZBLAN 都大, 较亚碲酸盐略小, 这说明 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 的有较强的共价性. 并且 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 的 $\Omega_4/\Omega_6 \approx 0.5531$, 相比于其他基质是较小的.

表1 不同掺 Tm^{3+} 基质的强度参数

基质	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20} \text{ cm}^2$	参考文献
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	7.213	0.5048	0.9778	本文
YVO_4	1.94	0.158	0.396	[11]
AYF	1.77	1.58	1.16	[12]
ZBLAN	2.99	1.40	0.34	[13]
亚碲酸盐	7.72	2.02	2.01	[14]

对满足 $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ 的磁偶极跃迁, 理论振子强度的表达式为^[15,16]

$$\begin{aligned} f_{\text{cal}}^{\text{md}} &= \frac{2\pi^2 n}{3hm_e c \lambda(2J+1)} \left| \sum_{SL, S'L'} \alpha(SL)\alpha(S'L') \right. \\ &\quad \left. \times 4f^n[SL]J \parallel L+2S \parallel 4f^n[S'L']J' \right|^2, \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $\alpha(SL), \alpha(S'L')$ 为中介耦合系数, 对不同的 J' 值矩阵元 $4f^n[SL]J \parallel L+2S \parallel 4f^n[S'L']J'$ 具有不同的取值.

当 $J' = J-1$ 时为

$$\begin{aligned} &4f^n[SL]J \parallel L+2S \parallel 4f^n[S'L']J' \\ &= \hbar \left\{ [(S+L+1)^2 - J^2] \right. \\ &\quad \left. \times [J^2 - (L-S)^2]^{1/2} \mathcal{K}(4J) \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

当 $J' = J$ 时

$$\begin{aligned} &4f^n[SL]J \parallel L+2S \parallel 4f^n[S'L']J' \\ &= \hbar \{ (2J+1) \mathcal{K}(4J) \}^{1/2} \\ &\quad \times [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)]. \end{aligned} \quad (7)$$

当 $J' = J+1$ 时为

$$\begin{aligned} &4f^n[SL]J \parallel L+2S \parallel 4f^n[S'L']J' \\ &= \hbar \left\{ [(S+L+1)^2 - (J+1)^2] \right. \\ &\quad \left. \times [(J+1)^2 - (L-S)^2] \mathcal{K}(4J) \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

相应的跃迁谱线强度 S_{md} , 自发辐射概率 A_{md} 分别为

$$S_{\text{md}} = \frac{1}{4m^2 c^2} | (S, L)J \parallel L+2S \parallel (S'+L')J' |^2, \quad (9)$$

$$A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 e^2 n^3 S_{\text{md}}}{3h\lambda^3(2J+1)}. \quad (10)$$

因此综合考虑电偶极跃迁和磁偶极跃迁时, 荧光寿命 τ 及荧光分支比 β 就可以由下式来得到:

$$\beta(S, L)J \{ S', L' \} J' = \frac{A(S, L)J \{ S', L' \} J'}{\sum_{J'} A(S, L)J \{ S', L' \} J'}, \quad (11)$$

$$\tau = \left\{ \sum_{S' L' J'} A[(S L) J \{ S' L' J' \} J'] \right\}^{-1}. \quad (12)$$

经过计算得到的各能级的主要光学参数:理论振子强度 f_{cal} , 实验振子强度 f_{exp} , 荧光分支比 β , 自

发辐射概率 $A_{JJ'}$, 能级寿命 τ , 积分发射截面 $\sum_{JJ'}$, 其结果列于表 2. 其中, 理论振子强度和实验振子强度的误差为 $\delta = 8.73 \times 10^{-8}$. 这表明误差很小, 说明了计算结果是相当精确的.

表 2 $\text{Tm}^{3+} : \text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 的主要光学参数

跃迁	波长/nm	$\beta/\%$	$A_{JJ'}$		$f_{\text{cal}}(\times 10^{-6})$	$f_{\text{ex}}(\times 10^{-6})$	$\sum_{JJ'}/10^{-18} \text{ cm}^2$	$\tau/\mu\text{s}$
			A_{cal}	A_{md}				
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	363	15.4	5060.96		2.76	2.67	2.44	
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	458	31.7	10667.2					
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	522	0.5	189.6					
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	664	40	13471.8					30
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	757	10.9	3713.1	126.43				
$\rightarrow ^1\text{G}_4$	1529	1.5	521.8					
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	476	33.7	1910.11		1.84	1.82	1.62	
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	654	45	2575.1	12.84				
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	793	19.7	1132.2	151.35				170
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	1175	0.6	35.2	38.85				
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	1501	1	66	4.1				
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$	697	100	2254.21		4.88	4.80	4.31	444
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	801	92	2090.82		6.18	6.13	5.46	
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	1477	7.5	172.9					440
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	2441	0.5	11.4					
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$	1745	100	398.05		5.46	5.46	4.83	2512
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	1190	100	351.79		2.23	2.31	1.97	2843

3.2. 发射光谱和激发光谱

根据 $\text{Tm}^{3+} : \text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 的吸收光谱上吸收峰的波长, 我们测量了 Tm^{3+} 各能级对应波长的发射光谱和激发光谱.

图 2 所示为用 363nm($^1\text{D}_2$)光激发下的发射光谱, 发现有很强的 451nm, 456nm(由 Stark 能级劈裂引起) 荧光发射, 它对应的能级跃迁为 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$. 当采用 476nm($^1\text{G}_4$)为激发波长时, 发射谱中有明显的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 的能级跃迁(对应波长为 654nm). 由此可见, 离子被激发至高能级($^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$)之后, 大部分都通过辐射跃迁至 $^3\text{F}_4$ 能级, 而不是基态 $^3\text{H}_6$ 能级. 根据前面计算出来的光学参数(见表 1)可知, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 这两个跃迁都有较大的荧光分支比, 并且 $^3\text{F}_4$ 能级的荧光寿命又比较长, 这样就有利于从上能级跃迁下来的离子大量布居在 $^3\text{F}_4$ 能级, 对于实

现 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的激光辐射(波长约为 1.8 μm , 是激光医学中常用波长)是有利的. 在我们测得的 363nm 激发下的红外发射谱中有 1745nm 的荧光发射, 并且在 1745nm 的激发谱中也有 363nm, 476nm 的激发峰, 如图 4 所示. 这些实验现象进一步证明了 $^3\text{F}_4$ 能级有很强的粒子布居能力.

在 363nm 的发射谱中, 还测到了较强的 476nm($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)的荧光, 由于在 363nm 的红外发射谱中没有 1529nm($^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$)的荧光发射, 这说明离子被激发到 $^1\text{D}_2$ 能级后, 接着会通过某种途径弛豫到 $^1\text{G}_4$ 能级. 由于 $^1\text{D}_2$ 和 $^1\text{G}_4$ 之间的能级相差高达 6540 cm^{-1} , 通过多声子弛豫的可能性不大. 经过分析, 我们认为离子主要是通过以下两个过程在 $^1\text{G}_4$ 能级布居的. 一是通过交叉弛豫来实现, 即 $^1\text{D}_2 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4 + ^3\text{F}_4$. 其根据是: 首先, 通过对光学参数的计算(表 1), 我们知道 $^1\text{G}_4$ 能级寿命(174 μs)比 $^1\text{D}_2$ 能级寿命(29 μs)长得

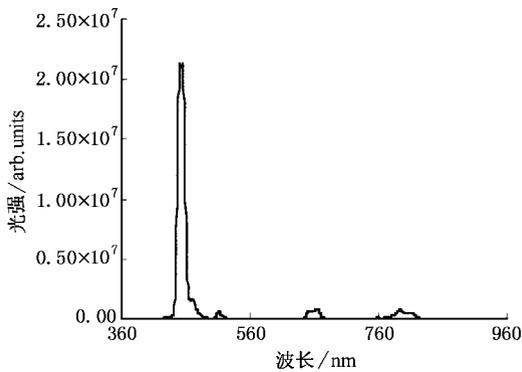


图2 363nm的发射光谱

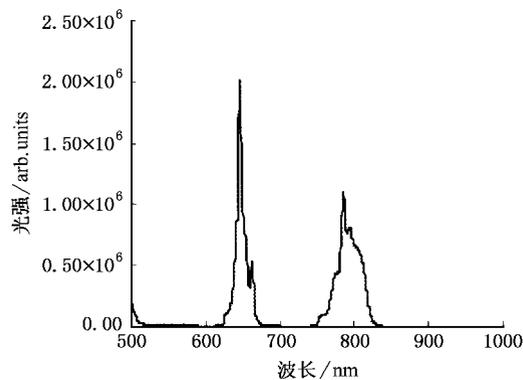


图3 476nm的发射光谱

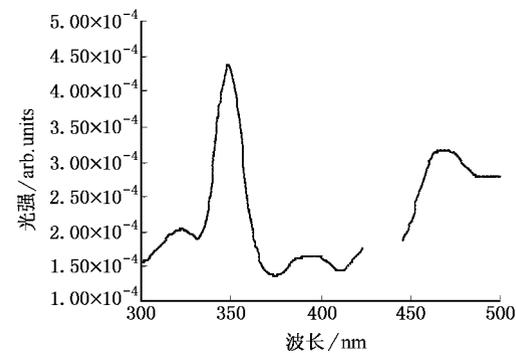


图4 1745nm的激发光谱

多,这样离子在 1D_2 能级停留的概率就较小.其次, 3H_6 和 3F_4 的能级差约为 6200cm^{-1} ,与 1D_2 和 1G_4 之间的能级差 6540cm^{-1} 相差不大,在一个声子的辅助下就可以完成这个交叉弛豫过程.文献[17]也报道过这种交叉弛豫过程.二是通过杂质能级与基质禁带之间的能量交换^[18]使得离子在 1G_4 能级布居,基质吸收363nm光辐射后,到达杂质能级 1D_2 ,其中的大部

分离子通过热激发(声子辅助跃迁)跃迁到导带底,而后通过无辐射弛豫到达 1G_4 能级,造成离子在该能级布局.

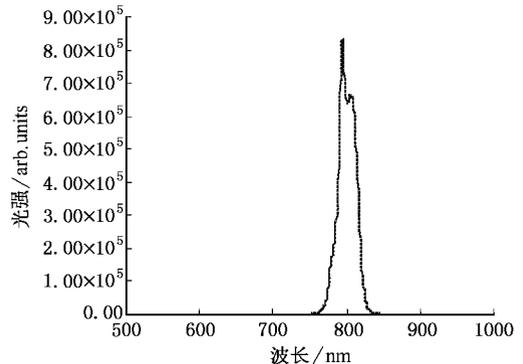


图5 697nm的发射光谱

我们还在363nm的发射谱中测到了522nm的荧光,对应能级跃迁为 $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$.在476nm的发射谱中得到了786nm的荧光,对应能级跃迁为 $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$.

在图5给出的697nm(3F_3)的发射谱中,我们测到了较强的801nm的发射.从已计算出的光谱参数表中可以看到 3F_3 能级寿命小于 3H_4 能级,所以当离子被激发到 3F_3 能级后很快弛豫到 3H_4 能级,之后发出801nm($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$)的荧光.

4. 结 论

本文通过测量和研究 $\text{Tm}^{3+}:\text{NaY(WO}_4)_2$ 吸收光谱、发射光谱和激发光谱得到了以下结论:1)从晶体的吸收光谱入手,拟合出 Tm^{3+} 的强度参数,并且得到了表征激光输出性能 of 积分发射截面,荧光寿命,振子强度等光谱参数.2)通过对晶体的发射光谱和激发光谱的研究,分析了它的光学特性,发现存在 $^1D_2 + ^3H_6 \rightarrow ^1G_4 + ^3F_4$ 的交叉弛豫过程,并且给出了详细的解释.3) 3F_4 能级具有较长的荧光寿命,较大的振子强度和积分发射截面,结合实验中测量到的发射光谱和激发光谱,分析说明了在这种晶体中, 3F_4 能级具有较高的储能特性,容易输出激光.总之,与其他晶体诸如钽酸钇、YAG等相比, $\text{NaY(WO}_4)_2$ 不仅具有易生长、机械性、化学稳定性好等优点,而且由于它具有较宽的发射峰和吸收峰以及 3F_4 能级的高储能特性,更适合 $1.8\mu\text{m}$ 的激光输出及锁模激光的运转.

- [1] Rakov N *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6338
- [2] Song F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **10** 2375 (in Chinese) [宋 峰等 2002 物理学报 **10** 2375]
- [3] Dai S X *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 927 (in Chinese) [戴世勋等 2003 物理学报 **52** 927]
- [4] Zhang L *et al* 2001 *Chin. Phys.* **01** 58
- [5] Chen X B *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1372 (in Chinese) [陈晓波等 2001 物理学报 **50** 1372]
- [6] Song F *et al* 2001 *Acta Optica Sinica* **21** 1393 (in Chinese) [宋 峰等 2001 光学学报 **21** 1393]
- [7] Cheng Z X *et al* 2001 *J. Crystal Growth* **222** 797
- [8] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [9] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [10] Amaranath G ,Baddhudu S and Bryant F J 1992 *Spectrochimica Acta.* **48** 1515
- [11] Song F *et al* 2001 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **21** 752 (in Chinese) [宋 峰等 2001 光谱学与光谱分析 **21** 752]
- [12] Zhang L *et al* 2002 *Acta Optica Sinica* **22** 233 (in Chinese) [张龙等 2002 光学学报 **22** 233]
- [13] Li C X *et al* 2002 *Journal of China Institute Metrology* **13** 36 (in Chinese) [李晨霞等 2002 中国计量学院学报 **13** 36]
- [14] Niu C H *et al* 2002 *Acta Photonica Sinica* **31** 624 (in Chinese) [牛春晖等 2002 光子学报 **31** 624]
- [15] Wybourne B G *et al* 1965 *Spectroscopic Properties of Rare Earths* Chapter 3
- [16] Carnall W T *et al* 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3797
- [17] Oomen E W J L 1992 *J. Lumin.* **52** 317
- [18] Chritian R R and Jørgensen K 1977 *Lasers and Excited States of Rare Earths* (New York : Springer-Verlag Berlin Heidelberg)

Spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ crystals^{*}

Song Feng¹⁾ Su Jing¹⁾ Tan Hao¹⁾ Shang Mei-Ru¹⁾ Wu Zhao-Hui¹⁾ Tian Jian-guo¹⁾ Zhang Guang-Yin¹⁾
Cheng Zhen-Xiang²⁾ Chen Huan-Chu²⁾

¹⁾ Photonics Center , Nankai University , Tianjin 300071 , China)

²⁾ Institute of Crystal , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 16 October 2003 ; revised manuscript received 9 January 2004)

Abstract

Absorption spectra , emission spectra and excitation spectra of Tm^{3+} -doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ crystals have been measured at room temperature . Such parameters as the intensity parameter , oscillation strength , rate of spontaneous emissions , lifetime and integrated emission cross section have been calculated according to Judd-Ofelt theory and absorption spectra . The intensity parameters are $\Omega_2 = 8.67319 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.70424 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.55845 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. When calculating the spontaneous emission lifetimes , we take into account the magnetic dipole transitions . From the measured spectra , the mechanism of transitions has been analyzed in detail and the cross relaxation $^1\text{D}_2 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4 + ^3\text{F}_4$ were put forward and verified .

Keywords : Tm^{3+} : $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, absorption spectra , emission spectra , excitation spectra

PACC : 7855 , 4255R

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60377033 , 60025512) and the Key Foundation of the Ministry of Education of China (Grant No. 01047) .