

铒离子在钨酸锌晶体中的光谱性质

田玉金 杨鸣华* 苏永红 吴鸿宾 张克从 刘明果 陆宝生

(北京工业大学环化系, 北京 100022)

(山东大学晶体材料研究所, 济南)

提要 本文测量并分析了 $\text{ZnWO}_4:\text{Er}$ 晶体的吸收光谱、激发光谱和荧光光谱, 发现 Er^{3+} 离子与基质晶格之间存在能量传递效应。用 Judd-Ofelt 理论计算了 Er^{3+} 离子的强度参数 Ω_λ 以及吸收和辐射跃迁的振子强度, 并由此计算出激光能级辐射跃迁几率、辐射寿命、积分发射截面及荧光分支比等光谱参数。讨论了 $\text{ZnWO}_4:\text{Er}$ 晶体几个主要通道实现激光输出的可能性。

关键词 钨酸锌晶体, 激光光谱

Spectroscopic properties of Er^{3+} ions in $\text{ZnWO}_4:\text{Er}$ crystal

Tian Yujin, Yang Minghua, Su Yonghong, Wu Hongbin, Zhang Kecong

(Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

Liu Mingguo, Lu Baosheng

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan)

Abstract The spectra of absorption, excitation and emission of $\text{ZnWO}_4:\text{Er}$ crystal were measured and studied. There is an energy transfer process between Er^{3+} ion and the host lattice. Intensity parameters Ω_λ of Er^{3+} in $\text{ZnWO}_4:\text{Er}$ crystal were calculated based on Judd-Ofelt theory. The oscillator strength, spontaneous radiative transition rate, radiative lifetime, integrated emission cross section and branching ratio were calculated and discussed. The authors believe that the crystal has the potential usage as a lasing material.

Key words $\text{ZnWO}_4:\text{Er}$ crystal, laser spectrum

本文研究和报道了 $\text{ZnWO}_4:\text{Er}$ 晶体的光谱性质, 发现它有独特的优点, 有可能成为一种优秀的 Er^{3+} 离子激光晶体。

收稿日期: 1991年12月18日; 收到修改稿日期: 1992年1月7日。

*北京工业大学1990年应届毕业生

1 试验过程及光谱分析

我们用 UV-265 型紫外可见分光光度计测量了 $ZnWO_4 : Er$ 晶体的吸收光谱(图 1), 表明 Er^{3+} 有两个主吸收峰, 峰值为 379 nm 和 521.8 nm, 相应的跃迁激发态能级分别为 $^4G_{11/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 。这两个主吸收峰的强度相对来说要比其它能级的吸收峰强得多。这种情况在 Er^{3+} 激光晶体中还是比较少见的^[1~3]。它有利于提高激光泵浦效率并且降低泵浦阈值, 同时还将影响到后续计算的光谱参数, 如 Ω_i 值。另外在 320 nm 有一个很强的吸收峰是基质晶格的吸收, 该峰很窄是由于测量吸收光谱时在光谱仪的参比池中放了纯 $ZnWO_4$ 参比晶片^[4]。

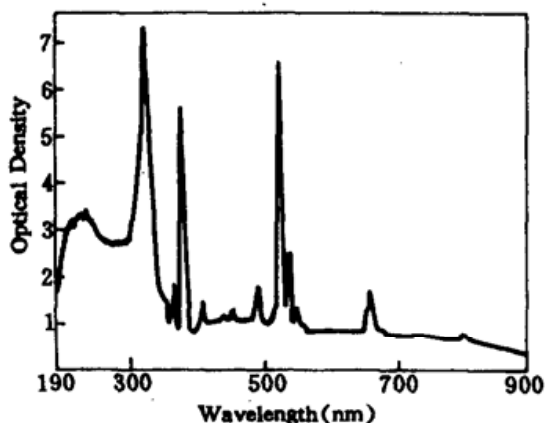


Fig. 1 Absorption spectrum of $ZnWO_4 : Er$ crystal

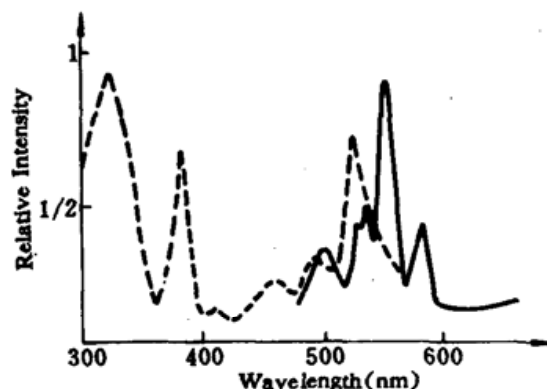


Fig. 2 Emission spectrum of Er^{3+} in $ZnWO_4 : Er$ crystal excited at 380 nm (solid line) and excitation spectrum for Er^{3+} 550 nm emission at room temperature

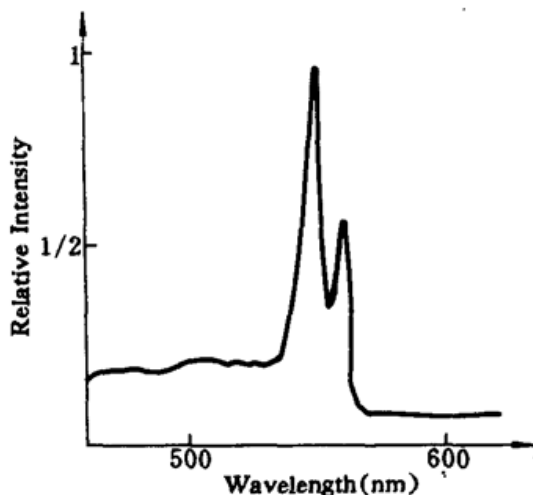


Fig. 3 Emission spectrum of Er^{3+} in $ZnWO_4 : Er$ crystal excited at 520 nm

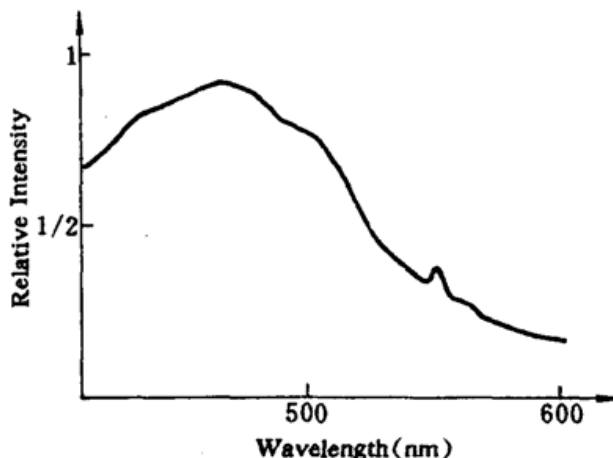


Fig. 4 Emission spectrum of $ZnWO_4 : Er$ crystal excited at 320 nm

晶体的激发光谱和可见光区荧光光谱是用 RF-540 型分光光度计测量的, 结果见图 2~4。图 2 中实线为 380 nm 波长激发时晶体的荧光光谱, 最强峰值为 550 nm, 次强峰值为 520 nm。图 3 为 520 nm 波长激发时的荧光光谱, 峰值为 549 nm, 测量时采用仪器最高分辨率条

件。图 2 中虚线为晶体的激发光谱,测量的监测信号波长为 550 nm。图中除了 Er^{3+} 的本征激发峰外,另于 320 nm 波长还有一个比较强的激发峰,而在这一位置 Er^{3+} 是没有吸收的,并且 Er^{3+} 在其它基质中也没发现在此位置有激发峰存在^[1~3]。考虑到基质在此波段有强的吸收,主峰位于 320 nm(图 1),所以唯一的可能性是基质的吸收产生 320 nm 波长的激发峰。这是典型的能量传递过程的现象^[5]。根据理论上能量传递过程存在的必要条件,我们分析了 Er^{3+} 离子和基质的光谱,发现二者之间的确应该存在能量传递效应^[4]。我们用 320 nm 波长激发,测量了晶体的荧光光谱(图 4),谱图中除基质的本征荧光外,在 550 nm 波长果然存在荧光峰。这种现象在纯 ZnWO_4 晶体中是不存在的^[4,6]。这充分证明基质对 Er^{3+} 离子在 550 nm 波长的荧光起敏化作用。结果使晶体有更强的绿光辐射;同时也将降低泵浦阈值。

根据 Er^{3+} 的吸收光谱(图 1),由基态至激发态 ${}^4G_{11/2}$ 和 ${}^2H_{11/2}$ 的跃迁几率是很大的, Er^{3+} 离子的能级图(图 5)表明,与这两个能级最近的下能级分别为 ${}^2H_{9/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 。经分析认为 380 nm 激发时最强的荧光辐射峰值为 550 nm(图 2),相应的跃迁能级可能是 ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (参见表 2);同理 520 nm 激发时,所获 549 nm 荧光相应的辐射跃迁可能是 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 。根据文献[1], Er^{3+} 在这两个跃迁通道都在 BaY_2F_8 基质中实现激光输出。而且 Er^{3+} 在所有基质中目前只有这两个跃迁在绿光区有激光输出。在实验过程中,我们在氙灯激发时观察到该晶体产生较强的绿光辐射(荧光)。我们认为 $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体很有希望成为一种优秀的绿色激光材料。

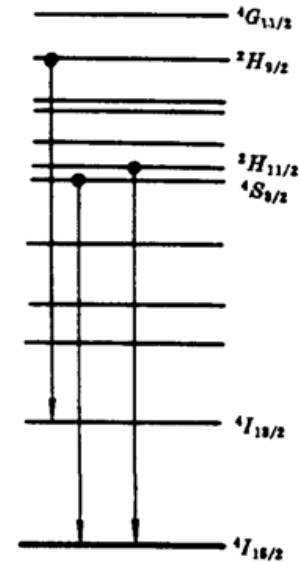


Fig. 5 Energy-level diagram of Er^{3+} ion in crystal

2 $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体光谱参量的计算

根据 Judd-Ofelt^[6,7]理论,由 $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体的吸收光谱计算出 Er^{3+} 离子在 ZnWO_4 晶体中偶极跃迁的振子强度 P 值,并拟合出强度参数 Ω_2 、 Ω_4 和 Ω_6 。从而进一步计算出其它光谱参数、自发辐射跃迁几率 A_r 、辐射寿命 τ 、荧光分支比 β_i 和积分发射截面 Σ 。其结果分别列入表 1、表 2 中。

Table 1 Intensity (Ω_i) and oscillator strength (P) of Er^{3+} ion in ZnWO_4 crystal

Transition	Spectral range (nm)	Wavelength (nm)	$P_{exp} \times 10^6$	$P_{cal} \times 10^6$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	827 ~ 767	795.2	1.78	0.23
$\rightarrow {}^4F_{9/2}$	667 ~ 639	654.4	1.45	1.89
$\rightarrow {}^4S_{3/2}$	555 ~ 540	548.6	0.92	0.64
$\rightarrow {}^2H_{11/2}$	541 ~ 510	521.8	34.38	34.38
$\rightarrow {}^4F_{7/2}$	493 ~ 481	490.6	2.27	2.31
$\rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$	460 ~ 439	453.4	1.04	1.23
$\rightarrow {}^2H_{9/2}$	410 ~ 401	408.2	1.58	0.92
$\rightarrow {}^4G_{11/2}$	391 ~ 372	379.0	50.56	60.99
$\rightarrow {}^2K_{15/2}$	372 ~ 359	367.0	5.32	1.80

$$\text{RMS} = 4.55 \times 10^{-6}, n_1 = 2.163, n_2 = 2.294, n_3 = 2.413, \bar{n} = 2.290$$

$$\Omega_2 = 14.48 \times 10^{-20}, \Omega_4 = 0.56 \times 10^{-20}, \Omega_6 = 0.94 \times 10^{-20}$$

表 1 中 Ω_2 之值较大是由于前文中提及的相应于 ${}^4G_{11/12}$ 和 ${}^2H_{11/12}$ 激发跃迁,晶体的吸收很强造成的。

Table 2 Oscillator strength (P_{em}), spontaneous radiative transition rate (A_r), radiative lifetime (τ), branching ratio (β), integrated emission cross section (Σ) of Er^{3+} for $J \rightarrow J'$ transition in ZnWO_4 crystal

$J \rightarrow J'$	Wavelength (μm)	$P_{em} \times 10^6$		A_r (s^{-1})	(ΣA_r) (s^{-1})	τ (μs)	β_c	$\Sigma \times 10^{16}$ (cm)
		P_{ed}	P_{md}					
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1.54	2.14	0.81	422.2	422.2	2368	1	2.609
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	2.75	1.10	0.70	81.38	677.6	1476	0.12	1.594
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.99	1.71		596.2			0.88	1.511
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	3.70	1.03		25.61	2966	337.2	0.01	0.908
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1.94	3.01		273.4			0.09	2.663
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1.14	0.73		193.8			0.06	0.650
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.65	3.11		2473			0.83	2.748
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	1.77	0.98		106.2	4137	242	0.03	0.86
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1.23	1.80		403.6			0.10	1.593
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	0.85	0.58		276.5			0.07	0.52
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.55	2.96		3351			0.81	2.62
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	1.09	0.80		231.5	11197	89.3	0.02	0.707
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	0.84	1.60		776.8			0.07	1.418
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	0.70	4.92		3464			0.31	4.348
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	0.555	4.90		5423			0.484	4.335
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.41	0.64		1302			0.12	0.563

3 结果讨论与结论

3.1 为了进一步评价 $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体的光谱性能,我们将上述计算的主要光谱参数与已实现激光输出的几种有代表性的晶体相比较,结果见表 3。

由表 3 数据可知, $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体的几个主要跃迁通道的积分发射截面等参数均大于已实现激光输出的几种晶体,尤其是 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 两个跃迁的积分发射截面 Σ 相对较大。实验测量的荧光光谱表明,这两个跃迁均产生较强的绿光,峰值分别位于 549 nm 和 550 nm(参见本文光谱分析部分)。此结果与理论计算结果相吻合。这是目前最引人注目的激光波长之一。

3.2 众所周知, Er^{3+} 激光的泵浦阈值很高,这也是造成其激光输出功率低,并使应用受限的主要障碍之一。而钨酸锌基质在这方面比之其它基质有优越的条件,在 $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体中产生绿光的主要跃迁是 ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 、 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$,其中 ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 属四能级系统,激光泵浦阈值不高;而另外两跃迁则属三能级系统,应有很高的泵浦阈值。但是有两方面因素对降低阈值起积极作用:一方面 Er^{3+} 离子在主要激发波段(${}^4G_{11/2}$ 和 ${}^2H_{11/2}$)的吸收强度相对其它波段要强得多,则在同样的激励条件下它能够吸收更多的有效激发能量,使激发态聚集更多的粒子数;另一方面是基质的敏化作用,钨酸锌晶体本身是发光较强的闪烁体,它将吸收的能量传递与 Er^{3+} 离子的激发态,相当于 Er^{3+} 增加了有效激发波段,进一步增加了激发态上的粒子数,从而易于实现粒子数的反转。相应地降低激光泵浦阈值。这种效应在其它非闪烁体基质中是不多见的,除非有意掺入敏化离子。 $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}^{3+}$ 晶体的这一特点将使它在众多的 Er^{3+} 离子固体激光材料中富有竞争力。

Table 3 Comparison of parameters of $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ with those of some other laser crystals

Crystal	$J \rightarrow J'$	Wavelength (μm)	Oscillator strength $P_{em} \times 10^6$	Transition probability (A_r, s^{-1})	Integrated cross section emission $\Sigma \times 10^{18}$	Remark
$\text{YAlO}_3 : \text{Er}$	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1.67	1.21	107	1.03	Pulsed lasing at room temperature
$\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$			0.98	106	0.86	—
$\text{CaF}_2 : \text{Er}$	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1.23	0.31	51.2	0.48	Laser output at 77 K
$\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$			1.81	403.6	1.59	—
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Er}$	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2.75	1.29	41	1.24	Lasing at room temperature
$\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$			1.80	81.4	1.56	—
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Er}$	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1.54	2.04	211	2.00	Pulsed lasing at room temperature
$\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$			2.95	422	2.62	—
$\text{BaY}_2\text{F}_8 : \text{Er}$	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.55	1.85	960	1.63	Pulsed lasing at 77 K
$\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$			2.96	3351	2.62	—
$\text{BaY}_2\text{F}_8 : \text{Er}$	$^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0.56	0.80	881	0.707	Pulsed lasing at 77 K
$\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$			4.90	5423	4.335	—

3.3 根据上述研究结果,我们认为在目前所有的 Er^{3+} 离子激光晶体中, $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}^{3+}$ 晶体最有可能实现室温绿色激光输出。为证实这种可能性,我们用 ns 激光闪光光解装置,在室温下以 355 nm 激发测量 $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体在 550 nm 荧光的寿命,结果为 8.5 μs 。据文献[1], $\text{BaY}_2\text{F}_8 : \text{Er}$ 晶体在 77 K 有 550 nm 激光输出(相应的跃迁为 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$),其寿命为 25 μs 。这说明 $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体出绿光的可能性是存在的。

另外由表 3 中数据比较可知, $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ 晶体在红外区的几个主要辐射跃迁的积分发射截面 Σ 值比较大,有可能实现激光输出。有关这部分的详细研究结果将另文发表。

参 考 文 献

- 1 A. A. Kaminskii, Laser crystals, Barlin Heidelberg, New York, 1981
- 2 苏 锵 *et al.*, 中国激光, 13(11), 714(1986)
- 3 祁长鸿 *et al.*, 中国激光, 11(11), 648(1984)
- 4 田玉金 *et al.*, 发光学报, 12(3), 230(1991)
- 5 田玉金 *et al.*, 人工晶体学报, 17(3-4), 172(1988)
- 6 B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127, 750(1962)
- 7 G. S. Dfelft, *J. Chem. Phys.*, 37, 511(1965)