

文章编号: 0258-702X(2002)03-0227-03

ErCa₄O(BO₃)₃ 晶体的光谱分析

江怀东, 王继扬, 宋仁波, 胡小波, 刘宏, 滕冰, 张承乾

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东济南 250100)

提要 采用 Czochralski 法生长了均匀透明的 ErCa₄O(BO₃)₃ 简称 ECOB 晶体, 测量了其室温吸收谱, 并与 0.1 mol 的 ErCl₃ 溶液的室温吸收谱进行了比较。根据 Judd-Ofelt 理论, 拟合出唯像强度参数: $\Omega_2 = 1.673 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.356 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.156 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。计算了各能级的辐射跃迁几率 $A_{J,J'}$, 振子强度 $f_{J,J'}$, 辐射寿命 τ , 荧光分支比 β_J 等, 并根据这些光学参量, 讨论了该晶体的部分性能和应用前景。

关键词 ECOB 晶体, 光谱参数, Judd-Ofelt 理论

中图分类号 TN 244.0734 文献标识码 A

Spectral Properties of ErCa₄O(BO₃)₃ Crystal

JIANG Huai-dong, WANG Ji-yang, SONG Ren-bo, HU Xiao-bo,
LIU Hong, TENG Bing, ZHANG Cheng-qian

(State Key Lab. of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The transparent and homogeneous ErCa₄O(BO₃)₃ (ECOB) crystal is grown by Czochralski method. The room temperature absorption spectra have been measured and compared with that of 0.1 mol ErCl₃ solution. According to Judd-Ofelt theory, the spectral strength parameters: $\Omega_2 = 1.673 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.356 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.156 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ of Er³⁺ ion have been fitted. The radiative transition probabilities $A_{J,J'}$, oscillator strengths $f_{J,J'}$, radiative lifetime τ and the branching ratio β_J have been calculated. From these parameters, the properties and applications were discussed.

Key words ECOB crystal, spectrum parameters, Judd-Ofelt theory

随着新材料的发展, 光谱学逐渐成为认识材料结构与性能关系的强有力的手段, 为新材料技术提供理论依据和实际指导。RCa₄O(BO₃)₃ (R 为稀土元素) 系列晶体是近年来发展起来的一种新型非线性光学晶体, 具有很大应用潜力, 一方面可以作为非线性材料使用, 另一方面又可以作为激光晶体使用, 同时它们还是继 NYAB 之后出现的一种具有实际应用价值的自倍频晶体, 一直受到人们很大关注^[1]。ECOB 晶体便是其中一种, 它具有较大的非线性光学系数, 抗光伤阈值高, 是同成分熔化合物, 可用提拉法进行生长, 较易获得大尺寸高质量的单晶, 晶体化学稳定性好, 不易潮解, 硬度大, 易加工。

1 实 验

采用 CaCO₃, B₂O₃, Er₂O₃ (纯度均为 99.99%) 为原料, 按化学计量比称取, 并在滚料机中混匀, 压块, 然后放入白金坩锅中, 在 1200℃ 左右灼烧 10 h。将烧结好的多晶料置于钨坩锅中, 处于氮气气氛下在单晶炉中用提拉法生长, 晶体转速为 25 r/min, 提拉速度为 1 mm/h, 得到无宏观缺陷均匀透明的晶体。实验所采用的样品为沿垂直于 *b* 方向切割, 厚度为 2.0 mm, 经光学抛光的晶片。

2 结果与讨论

利用日立-340 分光光度计, 测定了 ECOB 晶体

收稿日期 2000-12-05; 收到修改稿日期 2001-02-22

基金项目 国家重点基础研究规划及国家自然科学基金 (59823003) 资助项目。

作者简介 江怀东 (1975.10—) 男, 山东大学晶体材料国家重点实验室, 博士研究生, E-mail: jhd@icmsdu.edu.cn

表 1 ECOB 晶体的光谱参数

Table 1 Line intensity of the absorption spectrum of ECOB

Transition final state, $4f^n \psi' j'$	Spectrum band $\Delta\lambda$ /nm	Central wavelength, $\bar{\lambda}$	α_b	$S_{\text{exp}}(J \rightarrow J')$ / $\times 10^{-20}$ cm ²	$S_{\text{cal}}(J \rightarrow J')$ / $\times 10^{-20}$ cm ²	$\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ / $\times 10^{-20}$ cm ²
${}^2I_{13/2}, {}^4L_{17/2}$	223.5→269.0	256.5	1.2040	1.5468	1.3886	0.2987
${}^2I_{11/2}, {}^4D_{7/2}$						
${}^2G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$	341.5 → 393.5	382	6.0000	2.8197	2.7106	1.4888
${}^2K_{15/2}, {}^4G_{11/2}$						
${}^2H_{9/2}$	395.5 → 421.5	407	0.4899	0.1443	0.0609	0.1216
${}^4F_{7/2}$	467.5 → 503.5	487	0.6963	0.3721	0.2970	0.1728
${}^2H_{11/2}$	503.5 → 541.5	523	0.6736	1.5936	1.7657	0.6634
${}^4S_{3/2}$	541.5 → 567.5	546.5	0.5503	0.2049	0.0345	0.1365
${}^4F_{9/2}$	625.5 → 689.5	654	0.6947	0.4338	0.7980	0.1724
${}^4I_{9/2}$	777.5→829.5	794.5	0.2325	0.0879	0.2365	0.0577

表 2 ECOB 晶体中 ${}^2H_{9/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 的光谱参数Table 2 Luminescence parameters of ECOB for the substable ${}^2H_{9/2}$ and ${}^4S_{3/2}$ states

Radiation transition	Radiation wavelength/nm	$f_{\text{cal}}(J'' \rightarrow J')$ / $\times 10^{-6}$	$A(J'' \rightarrow J')$ /s ⁻¹	$\Sigma(J'' \rightarrow J')$ / $\times 10^{-18}$ cm	τ_{rad} / μs	β_J /%
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	840	0.4247	117.2	0.3754	266.0	3.1
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	699	1.7975	720.8	1.5892		19.2
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	554	2.2258	1437.0	1.9678		38.2
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	410	1.2285	1484.8	1.0861		39.5
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	1657	0.3428	23.9	0.3031	3550.6	8.5
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1211	0.2081	27.4	0.1840		9.7
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	841	0.0626	17.2	0.0553		6.1
$\rightarrow {}^4I_{15/2}$	544	0.3179	213.1	0.2811		75.7

式中 m, h 分别为电子质量和普朗克常数, n 为晶体在该波长的折射率。

振子强度 $f_{J, J'}$, 自发辐射跃迁几率 $A_{J, J'}$ 积分发射截面 Σ , 辐射寿命 τ_{rad} 及荧光分支比 β_J 之间关系如下

$$A_{J, J'} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2}{mc\lambda^2} f_{J, J'} \quad (5)$$

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_J A(J'' \rightarrow J')} \quad (6)$$

$$\beta_J = \frac{A(J'' \rightarrow J')}{\sum_J A(J'' \rightarrow J')} \quad (7)$$

$$\sum_J A(J'' \rightarrow J') = \frac{\bar{\lambda}^2}{8\pi cn^2} A(J'' \rightarrow J') \quad (8)$$

通过以上公式计算的如表 2 所示。其中 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光分支比为 75.7%。

通过室温吸收谱及计算所得到的光谱参数分析可以看出:在 ECOB 晶体中, Er^{3+} 离子的光谱支项 ${}^4G_{11/2}$ 由于晶体场作用而产生 Stark 分裂, 辐射跃迁发生在 Stark 能级之间, 光谱线的数目增多; 同时具有奇数电子的 Er^{3+} 离子产生了 Kramers 简并, 故能

级分裂数目少。

另外, Er^{3+} 离子是稀土离子中激光通道最多的离子, 可产生激光输出的通道多。根据具有大的振子强度与发射截面的跃迁可产生激光输出, 从表 2 可看出 ECOB 晶体中有几个通道的积分发射截面大于 10^{-18} cm, 其跃迁可能产生激光发射。同时晶体 ${}^4S_{3/2}$ 能级寿命长, 且 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的荧光分支也较大, 这表明在晶体中容易实现 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 通道的激光运转, 故它在激光器件等方面具有潜在价值。

参 考 文 献

- 1 M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya *et al.*. Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ (Re = Y or Gd) as new nonlinear optical materials [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(Part 2, No. 3A): L276 ~ L279
- 2 Zhang Siyuan, Bi Xianzhang. *Spectral Theory of Rare Earth* [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1991 (in Chinese)
- 3 Wu Guangzhao. Judd-Ofelt model and application [J]. *Luminescence and Display* (发光与显示), 1980, **4**: 31 ~ (in Chinese)
- 4 A. A. Kaminskii. *Laser Crystal* [M]. Berlin, Heidelberg, Gemany: Springer-Verlag, 1981. 149