

文章编号: 0258-7025(2006)07-0968-05

## Tm:YAP 激光晶体光谱参数的计算

陆燕玲<sup>1</sup>, 杨 扬<sup>1</sup>, 王 俊<sup>1</sup>, 董安平<sup>1</sup>, 李胜华<sup>2</sup>, 孙宝德<sup>1</sup>, 周 然<sup>1</sup>, 戴顺波<sup>1</sup>

(上海交通大学<sup>1</sup> 金属基复合材料国家重点实验室,<sup>2</sup> 物理系, 上海 200030)

**摘要** 采用丘克劳斯基(Czochralski)法生长了 Tm:YAP 晶体,研究了该晶体在室温下的吸收光谱和荧光光谱。结果表明,Tm:YAP 晶体在689.5 nm和795 nm左右有较强的吸收峰,分别对应于 $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ 和 $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ 的能级跃迁,半峰全宽(FWHM)分别为22.5 nm和30 nm,吸收截面分别为 $1.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $1.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。荧光光谱表明 Tm:YAP 晶体发射波长为1.89  $\mu\text{m}$ ,相应的荧光寿命为13.90 ms,发射截面为 $1.58 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 。根据乍得-奥菲特(Judd-Ofelt)理论计算了  $\text{Tm}^{3+}$  在 Tm:YAP 晶体中的强度参数: $\Omega_2 = 1.4560 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.0673 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 0.3181 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。结果表明,Tm:YAP 晶体具有宽的吸收峰、长荧光寿命和较大的积分发射截面的性质,非常适合于激光二极管(LD)抽运,有利于获得低阈值高效率的2  $\mu\text{m}$ 波段激光输出。

**关键词** 材料; Tm:YAP 晶体; 乍得-奥菲特理论; 光谱特性

**中图分类号** O 782 **文献标识码** A

### Spectral Properties of Tm:YAP Laser Crystal

LU Yan-ling<sup>1</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>, DONG An-ping<sup>1</sup>,

LI Sheng-hua<sup>2</sup>, SUN Bao-de<sup>1</sup>, ZHOU Ran<sup>1</sup>, DAI Shun-bo<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, <sup>2</sup>Department of Physics,  
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract** Tm:YAP crystals doped with 4 at.-%  $\text{Tm}^{3+}$  ions have been obtained by the Czochralski technique. Absorption and fluorescence spectra of the crystals have been measured at room temperature. The most intensive absorption peaks occur around at wavelengths of 689.5 nm and 795 nm, which are corresponding to the transitions of  $\text{Tm}^{3+}$  ions  $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$  and  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ , respectively. The absorption cross sections are  $1.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  and  $1.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  with full width of half maximum (FWHM) of 22.5 nm and 30 nm respectively. The strong emission peak is centered at about 1.89  $\mu\text{m}$ , the fluorescence lifetime is about 13.90 ms, and emission cross section is  $1.58 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ . According to Judd-Ofelt theory, the intensity parameters  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) of  $\text{Tm}^{3+}$  ion have been calculated as  $\Omega_2 = 1.4560 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.0673 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , and  $\Omega_6 = 0.3181 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Experimental results show that Tm:YAP crystal is a potential candidate for compact, efficient mid-infrared lasers at 2  $\mu\text{m}$  output with laser diode (LD) pumping.

**Key words** materials; Tm:YAP crystal; Judd-Ofelt theory; spectral properties

## 1 引 言

随着大功率 InGaAs 二极管激光器的发展,2  $\mu\text{m}$ 波段激光晶体正日益受到人们的广泛重视。2  $\mu\text{m}$ 波段的光波对人眼安全,实现激光二极管(LD)抽运可小型化。由于水分子对2  $\mu\text{m}$ 波段的光

波有较强的吸收,这使得2  $\mu\text{m}$ 波段激光在军事雷达、医疗卫生、环境保护等方面有重要的应用价值。

掺铥铝酸钇(Tm:YAP)晶体是近年来引起广泛关注的一种2  $\mu\text{m}$ 波段激光材料,是很重要的中红外可调谐激光晶体。Tm:YAP 晶体中,基质 YAP

收稿日期:2006-01-13; 收到修改稿日期:2006-02-21

**作者简介:**陆燕玲(1978—),女,山东济宁人,上海交通大学博士研究生,主要从事 Tm:YAP 激光晶体的生长与光谱特性研究。E-mail:luyanling2002@sjtu.edu.cn

**导师简介:**孙宝德(1963—),男,陕西宝鸡人,上海交通大学教授,博士生导师,主要从事信息材料的制备与性能研究。E-mail:bdsun@sjtu.edu.cn

具有畸变的钙钛矿结构,属正交晶系,空间群为  $D_{2H}^6-Pnma$ ,具有各向异性的特点,晶格常数  $a = 0.5329 \text{ nm}$ ,  $b = 0.7370 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5179 \text{ nm}$ ,熔点约为  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。YAP 所具有的各向异性特点可抑制由于热负荷引起的双折射效应,而且晶体中 Y—O 键长为  $0.262 \text{ nm}$ ,较之 YAG 晶体中 Y—O 键长 ( $0.245 \text{ nm}$ )更大<sup>[1]</sup>,有利于  $\text{Tm}^{3+}$  的掺入,也有可能实现不同取向的 Tm:YAP 晶体输出不同的  $2 \mu\text{m}$  波长激光的特点。Tm:YAP 晶体光谱和输出特性的研究表明,Tm:YAP 晶体性能优于 Tm:YAG 和 Tm:YLF 晶体<sup>[2~4]</sup>,具有掺杂浓度高、发射截面大、偏振激光输出及阈值低、荧光寿命长等优点,适于激光二极管抽运,是具有潜在用途的激光材料。

激光晶体两个能级之间的跃迁概率、跃迁截面、辐射寿命、荧光强度等标志强度的参数都是十分重要的光谱参数,但是它们的实验测定不太容易<sup>[5]</sup>。对于掺铥的  $2 \mu\text{m}$  波段激光晶体来说,国内外的研究主要集中在 Tm:YAG 晶体上<sup>[6~9]</sup>,对 Tm:YAP 晶体的研究较少。本文主要介绍了室温 Tm:YAP 晶体的吸收光谱和荧光光谱特性,并利用乍得-奥菲特(Judd-Ofelt)理论计算了  $\text{Tm}^{3+}$  在 Tm:YAP 晶体中的强度参数、发射截面等,对结果进行了分析讨论。

## 2 实 验

采用中频感应加热提拉法生长  $b$  轴取向 Tm:YAP 晶体, $\text{Tm}^{3+}$  的掺杂原子数分数为 4%。晶体的提拉速度为  $1\sim 2 \text{ mm/h}$ ,转速为  $15\sim 25 \text{ r/m}$ ,控制凸界面生长,晶体生长经过缩颈、放肩、等径、收尾及降温等工艺过程。从炉中取出的晶体均匀透明,略带棕黄色,无明显宏观缺陷。为了消除晶体中的色心和热应力,对晶体进行了退火处理。

用于光谱测试的样品垂直于  $b$  轴方向切割,样品经研磨、抛光处理后,加工成尺寸为  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的试样。用 UV-2501PC 型紫外-近红外分光光度计测试了晶体在  $200\sim 900 \text{ nm}$  波段区域的吸收光谱;采用 Bruker IFS 66v/S 真空型傅里叶红外光谱仪测试了晶体在  $1.4\sim 2.5 \mu\text{m}$  波段的荧光光谱。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 吸收光谱

图 1 为  $\text{Tm}^{3+}$  在 YAP 晶体中的能级图,图 2 为

室温下 Tm:YAP 晶体的非偏振吸收光谱。可以看到,Tm:YAP 晶体从紫外到近红外范围存在强的吸收峰,吸收谱由 8 个吸收带组成,中心波长分别位于  $263 \text{ nm}$ ,  $276.5 \text{ nm}$ ,  $287.5 \text{ nm}$ ,  $360 \text{ nm}$ ,  $468.5 \text{ nm}$ ,  $667 \text{ nm}$ ,  $689.5 \text{ nm}$  和  $795 \text{ nm}$ ,它们分别是由  $\text{Tm}^{3+}$  基态  $^3H_6$  向  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^1D_2$ ,  $^1G_4$ ,  $^3F_2$ ,  $^3F_3$  和  $^3H_4$  激发态的跃迁产生的,如表 1 所示。其中位于  $689.5 \text{ nm}$  和  $795 \text{ nm}$  的两吸收带最强, $795 \text{ nm}$  波长处光谱中的小分叉是由于终态的两分裂能级造成的。Tm:YAG 晶体的吸收峰位于  $785 \text{ nm}$  附近,这表明在同种激活离子的条件下,不同的基质对晶体光谱的分布存在一定影响。相对于 Tm:YAG 来说,Tm:YAP 晶体在  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  跃迁所对应的波长红移了  $10 \text{ nm}$ 。

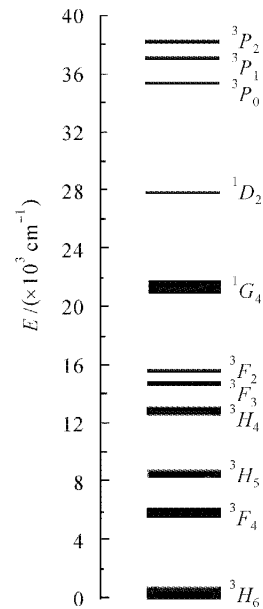


图 1  $\text{Tm}^{3+}$  在 YAP 晶体中的能级结构图  
Fig. 1 Energy level diagram of  $\text{Tm}^{3+}$  ion in YAP crystal

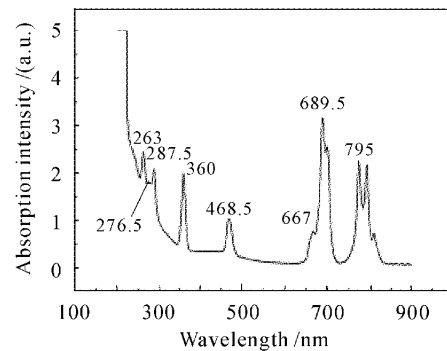


图 2 Tm:YAP 晶体吸收光谱  
Fig. 2 Absorption spectrum of Tm:YAP crystal

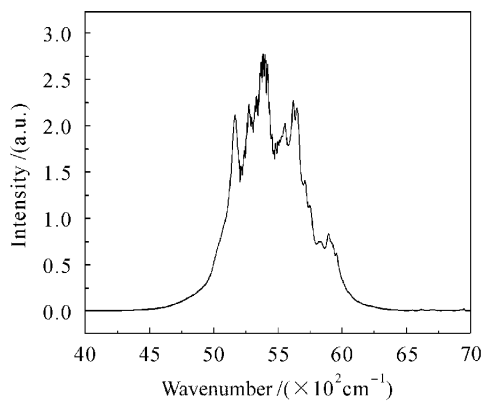
表1 主要吸收峰带相应于  $Tm^{3+}$  基态  $^3H_6$  的能级跃迁Table 1 Main absorption peaks corresponding to the transitions of  $Tm^{3+}$  ion from the  $^3H_6$  ground state

Excited state	Wavelength range /nm	Peak wavelength /nm	$\sigma_{abs} / (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$P_{exp} / \times 10^{-6}$
$^3P_2$	254 ~ 272	263	1.46	7.21
$^3P_1$	272 ~ 280.5	276.5	1.07	2.59
$^3P_0$	280.5 ~ 294.5	287.5	1.24	3.98
$^1D_2$	345 ~ 375	360	1.18	2.93
$^1G_4$	446.5 ~ 490.5	468.5	0.62	1.48
$^3F_2$	662.5 ~ 671.5	667	0.45	0.20
$^3F_3$	671.5 ~ 728.5	689.5	1.89	2.09
$^3H_4$	750~830	795	1.35	1.61

经计算,原子数分数为 4% 的  $Tm:YAP$  晶体在 689.5 nm 波长处的吸收截面  $\sigma_{abs}$  为  $1.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 吸收线宽(FWHM)为 22.5 nm; 在 795 nm 波长处的吸收截面为  $1.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 吸收线宽为 30 nm。该晶体在 689.5 nm 处的吸收系数约为 795 nm 处吸收系数的 1.4 倍。但是,由于 795 nm 与 GaAsAl/GaAs 激光二极管的发射谱(792~795 nm)有很多的重叠,一般选用 795 nm 的激光二极管作为  $Tm:YAP$  晶体的抽运源,可获得较高的激光转换效率。

### 3.2 荧光光谱

采用 795 nm 钛宝石激光作为抽运源,砷化镓作探测器,获得  $Tm:YAP$  晶体的荧光光谱,如图 3 所示。它是由  $Tm^{3+}$  的  $^3H_4$  能级向基态  $^3H_6$  能级发生跃迁产生的。由图可知,荧光谱覆盖 1.4~2.5  $\mu\text{m}$  的波长范围,基本呈带状连续分布,其中心位于 1.89  $\mu\text{m}$  附近,对人眼安全,半峰全宽约为 200 nm,与  $Tm^{3+}$  的发射谱一致。因此采用 795 nm 的抽运源激发  $Tm:YAP$  晶体,可以实现 2  $\mu\text{m}$  波段的激光输出。宽的发射带有利于实现可调谐激光输出<sup>[10]</sup>,因此  $Tm:YAP$  晶体有望成为一种新型的适合激光二极管抽运的中红外激光材料。

图 3  $Tm:YAP$  晶体的荧光光谱Fig. 3 Fluorescence spectrum of  $Tm:YAP$  crystal

### 3.3 光谱参数的计算

Judd 和 Ofelt 由静态晶场引起相反宇称的组态混杂出发,推导了跃迁概率表达式,并提出了用拟合吸收光谱获得晶场唯象强度参数  $\Omega_i$  的方法。到目前为止,乍得-奥菲特模型是能够在一定精度内定量计算稀土离子发光强度的唯一理论方法<sup>[11,12]</sup>。由于稀土离子发光主要是电偶极跃迁,磁偶极跃迁对谱线强度贡献不大,与电场相比要弱近一个数量级,所以计算时将其忽略不计,只考虑了电偶极情况。

吸收跃迁的振子强度为<sup>[13]</sup>

$$P_{exp} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int k(\lambda) / \lambda^2 d\lambda, \quad (1)$$

式中  $P_{exp}$  为实验振子强度,  $m_e$ ,  $e$  和  $c$  分别为电子的质量、电量和光速,  $N$  为单位体积内  $Tm^{3+}$  的数目,  $k(\lambda)$  为吸收系数。

光密度 OD 与吸收截面  $\sigma_{abs}$  之间的关系为

$$\sigma_{abs} = 2.303(L \times N)^{-1} \times OD, \quad (2)$$

$L$  为测试样品的厚度,各波长下的光密度 OD 为吸收光谱所测数据。

利用公式(1),(2)和图 2 的吸收光谱,分别求得  $Tm:YAP$  晶体各吸收跃迁的振子强度  $P_{exp}$  和吸收截面  $\sigma_{abs}$ ,结果列于表 1。

根据乍得-奥菲特理论, $Tm^{3+}$  电子组态的  $SLJ$  能级向  $S'L'J'$  能级发生电偶极矩跃迁的谱线强度  $S_{ed}$  可表示为

$$S_{ed} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^N(SL)J || U^{(\lambda)} || 4f^N(S'L')J' \rangle|^2, \quad (3)$$

式中  $\Omega_{\lambda}$  为唯象强度参数,与  $J$  无关,只含晶体场参数,  $J$  和  $J'$  为跃迁初态和末态的总角动量。  $|\langle 4f^N(SL)J || U^{(\lambda)} || 4f^N(S'L')J' \rangle|$  为约化矩阵元,基本不随基质的变化而变化。对  $Tm^{3+}$ ,其约化

矩阵元可由文献[14]查得。

$$P_e = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ed}, \quad (4)$$

式中  $P_e$  为考虑电偶极跃迁下的理论振子强度,  $n$  为晶体的折射率,  $h$  为普朗克常数,  $\bar{\lambda}$  为跃迁平均波长。

根据(1)~(4)式和图 2, 用最小二乘法拟合, 可以得到 Tm:YAP 的晶场唯象强度参数  $\Omega_i$  为

$$\Omega_2 = 1.4560 \times 10^{-20} \text{ cm}^2,$$

$$\Omega_4 = 2.0673 \times 10^{-20} \text{ cm}^2,$$

$$\Omega_6 = 0.3181 \times 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

根据乍得-奥菲特理论, 当稀土离子中的电子从激发态  $J''$  跃迁到  $J'$  时, 其谱线强度、自发辐射跃迁概率以及辐射寿命存在以下关系

$$A_{ed}[(S'', L'')J''; (S, L)J'] = \frac{64\pi^4 e^2}{4h\bar{\lambda}^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9(2J''+1)} S_{ed}, \quad (5)$$

$$\tau = \frac{1}{A_{ed}(J'' \rightarrow J')}, \quad (6)$$

其中  $A_{ed}$  为自发辐射跃迁概率,  $\tau$  为辐射寿命。

积分发射截面为

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi c n^2} A_{ed}(J'' \rightarrow J'). \quad (7)$$

利用(5)~(7)式, 可以计算出晶体中  $\text{Tm}^{3+}$  的自发辐射概率、发射截面、荧光寿命等参数, 如表 2 所示。可以看出, Tm:YAP 晶体在  $1.90 \mu\text{m}$  处的积分发射截面约为  $1.58 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ , 所对应的  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  荧光寿命约为  $13.90 \text{ ms}$ 。Tm:YAP 晶体这种长荧光寿命和较大的积分发射截面的性质, 对于获得低阈值高效率激光是非常有利的。因此, Tm:YAP 晶体是一种适合激光二极管抽运的中红外激光材料。

表 2 计算得到的辐射跃迁概率  $A_{ed}$ , 荧光寿命  $\tau$ , 积分发射截面  $\sigma$  等参数

Table 2 Calculated radiative transition rate, radiative lifetime and integrate emission cross-section

Transitions	$\lambda/\text{nm}$	$A_{ed}/\text{s}^{-1}$	$\tau/\text{ms}$	$\sigma/(\times 10^{-19} \text{ cm}^2)$
${}^3P_2$	263	2908.35	0.34	7.09
${}^3P_1$	276.5	946.95	1.06	2.55
${}^3P_0$	287.5	1342.36	0.74	3.91
${}^1D_2$	360	631.94	1.58	2.89
${}^1G_4$	468.5	187.87	5.32	1.45
${}^3F_2$	667	12.26	81.56	0.19
${}^3F_3$	689.5	119.02	8.40	2.05
${}^3H_4$	793	71.93	13.90	1.58

## 4 结 论

用中频感应加热提拉法成功获得了掺杂原子数分数为 4% 的 Tm:YAP 单晶, 测量了室温下该晶体的非偏振吸收和荧光光谱。研究表明, 该晶体在  $795 \text{ nm}$  处的吸收截面为  $1.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 半峰全宽为  $30 \text{ nm}$ , 这样宽的吸收峰非常适合于激光二极管抽运, 有利于激光晶体对抽运光的吸收。在  $1.89 \mu\text{m}$  处的发射截面为  $1.58 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ , 荧光寿命为  $13.90 \text{ ms}$ 。Tm:YAP 晶体这种长荧光寿命和较大的积分发射截面的性质, 对于获得低阈值高效率激光是非常有利的。根据乍得-奥菲特理论, 计算了  $\text{Tm}^{3+}$  离子的唯象强度参数  $\Omega_2 = 1.4560 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.0673 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 0.3181 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

## 参 考 文 献

- Crystal group of Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics. Czochralski growth of YAP single crystals with high frequency induction heating [J]. *Chinese J. Lasers*, 1974, **1**(1): 41~47  
中国科学院上海光机所晶体组. 高频加热引上法生长铝酸钇单晶[J]. *中国激光*, 1974, **1**(1): 41~47
- I. F. Elder, M. J. P. Payne. Lasing in diode-pumped Tm:YAP, Tm, Ho:YAP and Tm, Ho:YLF [J]. *Opt. Commun.*, 1998, **145**: 329~339
- I. F. Elder, M. J. P. Payne. YAP versus YAG as a diode-pumped host for thulium [J]. *Opt. Commun.*, 1998, **148**: 265~269
- Lu Yanling, Wang Jun, Sun Baode. Research progress of  $2 \mu\text{m}$  waveband laser crystals [J]. *J. Inorganic Materials*, 2005, **20**(3): 513~521  
陆燕玲, 王 俊, 孙宝德.  $2 \mu\text{m}$  波段激光晶体研究进展[J]. *无机材料学报*, 2005, **20**(3): 513~521
- Ran Donggang, Xia Hairui, Lü Yingbo *et al.*. Optical parameters of Nd:LuVO<sub>4</sub> single crystal [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2005, **34**(1): 17~20  
冉栋刚, 夏海瑞, 吕英波等. Nd:LuVO<sub>4</sub> 晶体光谱参数的计算及其分析[J]. *人工晶体学报*, 2005, **34**(1): 17~20
- Li Cheng, Cao Yuhui, Liu Fuyun *et al.*. Spectra and laser properties of Tm:YAG crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(8): 1087~1091  
李 成, 曹余惠, 刘福云等. Tm:YAG 晶体的光谱及激光特性研究[J]. *光学学报*, 1996, **16**(8): 1087~1091
- Li Cheng, Huo Yujing, He Shufang *et al.*. Temperature induced spectral lines broadening and fluorescence quenching in Tm:YAG crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(2): 243~248  
李 成, 霍玉晶, 何淑芳等. Tm:YAG 晶体光谱的温度特性及荧光的温度淬灭[J]. *光学学报*, 1999, **19**(2): 243~248
- Zhang Xiurong, Zhang Xinmin, Wu Guangzhao. Study of Tm:YAG crystal suitable for LD pumping [J]. *Chinese J. Lasers*, 1998, **A25**(1): 15~17  
张秀荣, 张新民, 吴光照. 适合 LD 泵浦的 Tm:YAG 的研究[J]. *中国激光*, 1998, **A25**(1): 15~17
- Paul J. M. Suni, Sammy W. Henderson. 1-mJ/pulse Tm:YAG laser pumped by a 3-W diode laser [J]. *Opt. Lett.*, 1991, **16**

- (11) 817~819
- 10 A. Yoshikawa, G. Boulon, L. Laversenne *et al.*. Growth and spectroscopic analysis of Yb<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> fiber single crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(9);5479~5488
- 11 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3);750~761
- 12 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, **37**(3);511~520
- 13 A. A. Kaminskii. *Laser Crystal; Their Physics and Properties* [M]. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981. 19~20
- 14 John A. Caird, Larry G. Deshazer, John Nella. Characteristics of room-temperature 2, 3- $\mu\text{m}$  laser emission from Tm<sup>3+</sup> in YAG and YAlO<sub>3</sub> [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1975, **QE-11**(11);874~881