

# Er<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 晶体的生长和光谱性质

刘明果 陆宝生 潘恒福 宋 强  
(山东大学晶体材料研究所)

## 提 要

采用助熔剂法生长出了掺杂均匀的 Er<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 厘米级优质单晶。测定了晶体的吸收、激发光谱。用 Judd-Ofelt 理论计算了晶体中 Er<sup>3+</sup> 的十一条谱带的振子强度 ( $f_{os}$  和  $f_{md}$ ) 以及 Er<sup>3+</sup> 的强度参数  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2, 4, 6$ )。并由此计算了 Er<sup>3+</sup> 不同能级之间跃迁的爱因斯坦自发辐射系数  $A_r$ 、辐射寿命  $\tau$ 、荧光分支比  $\beta$ 、以及积分发射截面  $\Sigma$ 。根据这些参数讨论了在 EYAB 晶体中可能实现激光输出的通道。  
关键词: EYAB 晶体, 光谱性质, 振子强度。

## 一、引 言

Er<sup>3+</sup> 作为激光材料中的激活离子已引起了广泛的关注。它具有丰富的能级跃迁通道。迄今为止, 已有近三十种晶体在十一个能级通道实现了激光运转<sup>[1]</sup>。其中,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  两条通道所发射波长分别为 1.53  $\mu\text{m}$ 、1.67  $\mu\text{m}$ 。由于该波长在光纤中损耗最小 (<0.2 dB/km), 所以在激光通信中有着重要的意义。同时, 对未来的新型激光测距仪亦有潜在的应用前景。

作为基质材料的 YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 对称性是 R<sub>3h</sub>, 不具有对称心。因此象非线性系数这样三阶张量分量不全为零。掺入激活离子的 YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 晶体不但具有一般发射新波长激光的特性, 而且也具有非线性特性。故该晶体可能成为一种新的复合功能材料。我们已成功地在 Nd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 晶体中实现从 1.06  $\rightarrow$  0.53  $\mu\text{m}$  的激光自倍频输出<sup>[2]</sup>。如果能生长出掺杂均匀的 EYAB 晶体, 也应该具有与 Nd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 类似的特性。我们用 K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> + PbF<sub>2</sub> 做助熔剂, 用顶部籽晶法生长出了光学性能良好的厘米级优质单晶。本文重点报道了晶体的光谱方面的研究结果, 同时探讨了 EYAB 晶体做为激光材料的可能性。

## 二、理论部分

### 1. Er<sup>3+</sup> 的电偶极跃迁的振子强度

1962年由 Judd<sup>[3]</sup> 和 Ofelt<sup>[4]</sup> 各自独立地提出了稀土光谱的所谓“J-O”理论, 成功地解决了稀土离子的  $|4f^N s_l J\rangle \rightarrow |4f^N s'_l J'\rangle$  的跃迁问题。从而使这一理论成为稀土工作者的理论工具。

“J-O”理论指出, 电偶极跃迁振子强度可以写作:

$$P_{el} = \frac{8\pi^2 m_0 c^3}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle 4f^N [s_l] J || U^{(\lambda)} || 4f^N [s'_l] J' \rangle|^2, \quad (1)$$

收稿日期: 1988年1月30日; 收到修改稿日期: 1988年4月8日

式中  $\sigma$  为波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $n$  为折射率,  $|\langle 4f^N[s'l]J \| U^{(\lambda)} \| 4f^N[s'l']J' \rangle|$  为单位张量的约化矩阵元,  $\Omega_\lambda$  为引入的唯象的参数。一系列的文献资料<sup>[1, 6, 7, 8, 10]</sup>的计算值表明:  $\text{Er}^{3+}$  在不同环境下的单位张量的约化矩阵元变化很小(相对误差  $< 1\%$ )。完全可以认为该矩阵元不随环境的变化而变化, 我们选用文献[6~8]中的矩阵元作了有关计算。

吸收振子强度的实验测定可以由下式测定

$$P = 4.318 \times 10^{-9} \int \epsilon(\sigma) d\sigma, \quad (2)$$

式中  $\sigma$  为波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\epsilon(\sigma)$  为摩尔吸光度。

## 2. 磁偶极跃迁的振子强度

磁偶极跃迁的振子强度由下式确定

$$\left. \begin{aligned} P_{md} &= \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3 h e^2} \frac{n}{2J+1} S(\psi_J, \psi_{J'}) \\ S(\psi_J, \psi_{J'}) &= \left( -\frac{e}{2mc} \right)^2 |\langle \psi_J \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| \psi_{J'} \rangle|^2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中  $S(\psi_J, \psi_{J'})$  为谱线强度, 由谱线强度可知磁偶极跃迁选择定则为

$$\Delta L = 0, \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1 (0 \leftrightarrow 0), \quad (4)$$

### (1) $J' = J - 1$

$$\begin{aligned} &\langle s, l, J \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| s, l, J - 1 \rangle \\ &= \hbar \left\{ \frac{(s+l+J+1)(s+l+1-J)(s+J-1)(J+l-s)}{4J} \right\}^{1/4}. \end{aligned}$$

### (2) $J' = J + 1$

$$\begin{aligned} &\langle s, l, J \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| s, l, J + 1 \rangle \\ &= \hbar \left\{ \frac{(s+l+J+2)(s+J+1-l)(l+J+1-s)(s+l-J)}{4(J+1)} \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

### (3) $J' = J$

$$\begin{aligned} \langle s, l, J \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| s, l, J \rangle &= g\hbar [J(J+1)(2J+1)]^{1/2}. \\ g &= 1 + \frac{J(J+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2J(J+1)}. \end{aligned}$$

## 3. $\text{Er}^{3+}$ 在 EYAB 晶体中的某些参量计算

### (1) 自发辐射系数 $A_r$

$$A_r[(s, l)J, (s', l')J'] = \frac{8\pi^2 e^2 \pi^2 \sigma^3}{mc} P, \quad (5)$$

式中的  $P$  为  $|(s, l)J\rangle \rightarrow |(s', l')J'\rangle$  的发射振子强度。

### (2) 辐射寿命 $\tau$

$$\tau = \frac{1}{\sum_{s', l', J'} A_r[(s, l)J, (s', l')J']}. \quad (6)$$

### (3) 荧光分支比 $\beta_c$

$$\beta_c[(s, l)J, (s', l')J'] = \frac{A_r[(s, l)J, (s', l')J']}{\sum_{s', l', J'} A_r[(s, l)J, (s', l')J']}. \quad (7)$$

### (4) 积分发射截面 $\Sigma$

$$\Sigma[(s, l)J, (s', l')J'] = \frac{1}{8\pi^2 n^2 \omega^2} A_r[(s, l)J, (s', l')J'] \quad (8)$$

### 三、实验部分

#### 1. 晶体生长

EYAB 在相图上属于非同成分化合物。因此一般采用助熔剂法生长。我们用  $K_2Mo_3O_{10} + PbF_2$  做助熔剂, 并采用顶部籽晶法生长。开始生长时, 先将稀土氧化物, 氧化铝, 氧化硼以 1:3:4 摩尔比配料。然后再以熔质和助熔剂重量比 2:8 称取助熔剂重量(其中  $PbF_2$  占助熔剂重量的 2%), 在充分混匀后装入铂坩埚内, 放入电阻加热炉内, 以  $100 \sim 150^\circ C/hr$  速率升至  $1200^\circ C$ , 恒温 12 hr 使物料充分熔化, 然后降至晶体生长饱和点温度, 温度平衡后, 以  $2 \sim 3^\circ C/day$  开始降温, 直至  $930^\circ C$  为止。切断电源, 让炉内温度缓慢降至室温, 取出坩埚连同内容物一起放入含 20% HCl 的盐酸中加热煮沸, 使晶体和助熔剂分离, 取出晶体, 完整透明区为  $15 \times 5 \times 4 mm^3$ , 经分光光度法分析: 按 Er:Y=1:9(mol) 配料, 晶体中实际成分为  $Er_{0.093}Y_{0.907}Al_3(BO_3)_4$ , 经测定晶体为负单轴晶, 折射率为  $n_o = 1.772$ ,  $n_e = 1.699(6678 \text{ \AA})$ , 莫氏硬度 8.2。

#### 2. 光谱测量和强度参数的拟合

按 *c* 轴取向切下毫米晶片, 测得吸收光谱和激发光谱如图 1 和图 2 所示

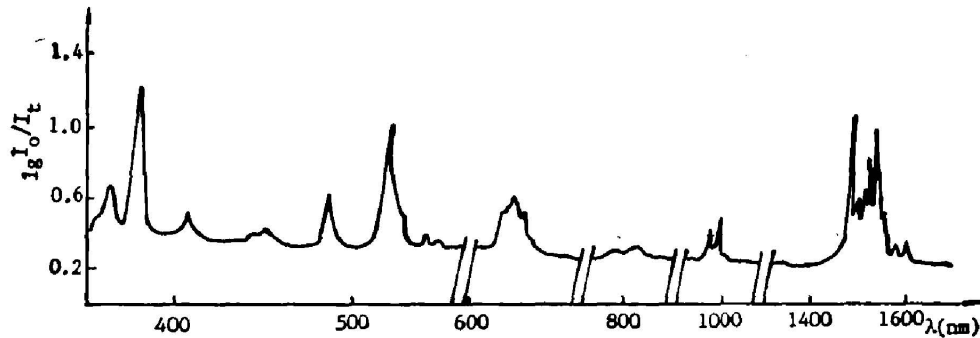


Fig. 1 Absorption spectrum of EYAB crystal at room temperature

由吸收光谱按(2)式测出吸收振子强度实验值  $P_{exp}$ , 并由(1)式通过计算机求出三个强度参数( $\lambda=2, 4, 6$ )和拟合的均方根误差  $r.m.s.$ 。其结果列于表 1 中。

对于  $Er^{3+}$  的两条超灵敏跃迁  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^3H_{11/2}$ , 引入另一组强度参数  $\tau_\lambda$

$$\Omega_\lambda = 9.0 \times 10^{-12} \frac{n^2}{x} \tau_\lambda, \quad \omega = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$$

求出  $\sum \tau_\lambda = 1.012 \times 10^{-8}$ 。按文献[9]中苏脩等人发现的超灵敏跃迁的线性规律:

$$P(^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}) = 1423 \sum \tau_\lambda - 2.531 \times 10^{-8}$$

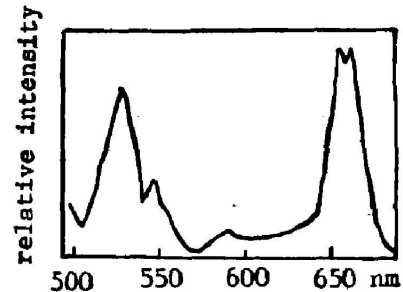


Fig. 2 Excitation spectrum of EYAB crystal at room temperature

Table 1 Experimental and calculated absorption oscillator strengths  $P_{exp}$ ,  $P_{cal}$  and intensity parameters  $\Omega_\lambda$  for Er in EYAB crystal

Transition	Spectrum band (nm)	Central wavelength (nm)	$P_{exp} \times 10^6$	$P_{cal} \times 10^6$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	144.90~1608.0	1530.0	3.321	$P_{ed}=2.154$ $P_{md}=0.557$
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	958.0~1005.0	979.0	0.952	0.965
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	788.8~822.2	808.0	0.394	0.215
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	646.0~669.8	653.0	2.477	2.535
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	526.0~546.0	544.0	0.795	0.932
$\rightarrow ^2H_{11/2}$	508.0~532.4	522.0	4.961	4.953
$\rightarrow ^4F_{7/2}$	480.0~414.0	489.5	3.322	3.214
$\rightarrow ^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	436.4~458.0	452.0	1.200	1.703
$\rightarrow ^2H_{9/2}$	402.4~412.4	408.0	0.945	1.174
$\rightarrow ^4G_{11/2}$	369.2~387.2	379.0	9.014	9.020

(rms)  $2.926 \times 10^{-7}$  $\Omega_3=2.370 \times 10^{-20}$   $\Omega_4=1.078 \times 10^{-20}$   $\Omega_5=1.966 \times 10^{-20}$ Table 2 The oscillator strengths, spontaneous radiative coefficients  $A_r$ , radiative lifetimes  $\tau$ , branching ratios  $\beta_c$  and integrated emission cross-sections  $\Sigma$  for Er in EYAB crystal

①	② $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	③ $\times 10^6$		④ $A_r$ (s <sup>-1</sup> )	$\Sigma A_r$ (s <sup>-1</sup> )	⑤ $\tau$ ( $\mu$ s)	⑥ $\beta_c$	⑦ $\Sigma \times 10^{15}$ (cm)
		$P_{ed}$	$P_{md}$					
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	6536	2.462	0.637	262.7	262.7	3807	1	2.575
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	3679	1.205	0.551	48.78	323.1	3095	0.151	1.51
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	10215	1.287		274.3				
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	2161		0.297					
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	5840	1.322		92.1				1.13
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	12376	0.344		109.2				0.39
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	2864	0.133		2.28	2246.4	445.2	0.001	0.116
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	5025	2.393		126.290				
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	8704	1.570		90.25				
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	15240	4.177		2027.6				
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	6004	1.570		116.93				1.360
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	8165	0.584		80.44				0.505
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	11844	3.644		1056.10				3.153
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	18380	3.728		2602.0				3.226
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	19160	6.604		5135.0				5.858
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	20430	6.428		5682.0				5.701
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	22120	2.952		3086.7				2.642
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	22120	2.383		2491.9				2.133
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	12134	0.063		19.16				
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	14295	1.259		531.6				
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	17974	3.581		2390.1				3.098
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	24510	1.834		2287.5				1.595
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	11150	1.861		478.0				
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	14014	0.541		219.5				
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	16175	1.357		733.5				
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	19854	3.053		2486.3				2.642
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	26390	11.783		16953				10.195

- ① Transition  
 ② Wavenumber  
 ③ Oscillator strength  
 ④ Transition rate  
 ⑤ Radiative lifetime  
 ⑥ Branching ratio  
 ⑦ Integrated emission cross section

$$-11.869 \times 10^{-4}$$

$$P(^4I_{15/2} \rightarrow ^3H_{11/2}) = 711.6 \sum_A r_i = 1.226 \times 10^{-6} - 5.975 \times 10^{-6}$$

这与我们的计算值

$$P_{\text{cal}}(^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}) = 9.020 \times 10^{-6}$$

$$P_{\text{cal}}(^4I_{15/2} \rightarrow ^3H_{11/2}) = 4.953 \times 10^{-6}$$

基本相符。

### 3. Er<sup>3+</sup> 在 EYAB 晶体中的参量

根据(1)(3)式和上面的强度参数  $\Omega_i$ , 可以计算出  $A_r$  由(6)、(7)、(8)计算  $\beta_i$  和  $\Sigma$ , 其结果列于表 2。

## 四、结果与讨论

为了综合评价 EYAB 晶体的激光性能, 我们把计算出的光谱参数与已实现激光输出的晶体 Er:YAG 和 CaF<sub>2</sub>:Er 的参数以及 ErP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 的参数作一比较列于表 3。

由文献[10]知, 如果能级跃迁的积分发射截面大于  $10^{-18}$  cm, 则该跃迁很可能实现激发输出。由表 3 知, 上面列出的四条通道积分发射截面均大于  $10^{-18}$  cm, 与已实现激光输出的 CaF<sub>2</sub>:Er 晶体和 Er:YAG 晶体相比较, 发射截面和振子强度亦大于文献[9]中报道的 ErP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 的相应数值。如果再考虑 EYAB 晶体的良好机械性能, 可以断定 EYAB 晶体将是一种有希望的固体激光材料。

Table 3 The comparison of spectral coefficients in EYAB with those in YAG:Er, CaF<sub>2</sub> and ErP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>

①	②	③ (nm)	④ × 10 <sup>6</sup>	⑤ A <sub>r</sub> (s <sup>-1</sup> )	⑥ Σ × 10 <sup>18</sup> (cm)	Note
YAG:Er <sup>(1)</sup>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	1670	1.21	107	1.03	Pulse at RT
ErP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> <sup>(9)</sup>			0.98	59	0.85	—
EYAB			1.57	117	1.36	—
YAG:Er <sup>(1)</sup>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	850	1.61	557	2.61	Output at 77 K
ErP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> <sup>(9)</sup>			2.03	479	1.79	—
EYAB			3.644	1056.1	3.153	—
YAG:Er <sup>(1)</sup>	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	2750	1.29	41	1.24	Pulse at RT
ErP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> <sup>(9)</sup>			0.70	26.1	1.02	—
EYAB			1.76	48.78	1.54	—
YAG:Er <sup>(1)</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1540	2.04	211	2.00	Puls at RT
ErP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> <sup>(9)</sup>			1.53	161	1.98	—
EYAB			3.099	262.9	2.575	—

- ① Host  
 ② transition  
 ③ Wavelength  
 ④ Oscillator strength  
 ⑤ Transition rate  
 ⑥ Integrated emission cross section

## 参 考 文 献

- [1] A. A. Kaminskii; *«Laser Crystals: Their Physics and Properties»*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1981).
- [2] 陆宝生等; *«光学学报»*, 1987, 7, No. 2, 139.
- [3] B. R. Judd; *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 750.
- [4] G. S. Ofelt; *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 511.
- [5] M. J. Weber; *Phys. Rev. B*, 1973, **8**, No. 1, 47.
- [6] W. T. Carnall *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, No. 1, 47.
- [7] M. J. Weber; *Phys. Rev.*, 1967, **157**, No. 2, 262.
- [8] H. U. Rahman; *J. Phys. C.*, 1972, **5**, 306.
- [9] 苏锵等; *«中国激光»*, 1986, **13**, No. 11, 719.
- [10] J. A. Caird; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1975, **QE-11**, No. 11, 874.
- [11] R. Reisfeld *et al.*, "The Rare Earths in Modern Sciences And Technology", Ed. by G. J. McCarthy *et al.*; *Plenum Press*, New York and Sondon, 1979, p. 441.

 **$\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal growth and its spectral properties**

LIU MINGGUO, LU BAOSHENG, PAN HENGFU, SONG QIANG

*(Institute of Crystal Materials, Shandong University)*

(Received 30 January 1988; revised 8 April 1988)

**Abstract**

The homogeneously doped single crystal of  $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  in centimeter order was grown with flux method. The absorption and excitation spectra were measured. The oscillator strengths of eleven transition bands and intensity parameters of Er ion were calculated by Judd-Ofelt theory. From these results the Einstein spontaneous radiative emission cross-sections of different transitions were obtained. With these parameters the possible lasing transitions in EYAS crystal are discussed.

**Key words:** EYAB crystal; spectral property; oscillator strength.