

YAG 晶体中 Tm^{3+} 离子的荧光特征分析*

黄莉蕾

(中国计量学院基础部, 杭州 310034)

摘 要 计算了 YAG 晶体中 Tm^{3+} 离子辐射跃迁几率 A_{ij} , 无辐射跃迁几率 W_{ij} 、交叉弛豫几率 P 、荧光寿命 τ_i 和荧光分支比 β_{ij} 等荧光特征参量, 并利用这些值及跃迁速率方程讨论了 3F_4 能级荧光强度与掺杂浓度的关系, 得出当激发光的泵浦速率从 $10^2 \sim 10^6 s^{-1}$ 时, Tm^{3+} 离子的最佳相对浓度 X_o , 在 4.9~6.4% 之间。

关键词 $Tm:YAG$ 晶体, 荧光特征, 掺杂离子的最佳浓度。

1 引 言

激光性能与晶体基质、激活离子的特性及浓度关系极大。目前一般用实验方法探索新的优质的激光材料。激光加热基座法(LHPG)可以快速、经济、无污染地制成单晶光纤, 而且已证实单晶光纤的光学性能与块状单晶无异。特别是已成功地从压制成型的粉末棒直接生长出单晶光纤^[1]。作者用这种方法生长出多种光纤, 供探索晶体的光学性能用。

1962 年 Judd^[2] 和 Ofelt^[3] 用量子力学理论计算了 $J-J'$ 跃迁的电偶极、磁偶极、电四极近似的振子强度和辐射跃迁几率等物理参量, 为理论上探索新晶体打下基础。理论计算中唯象强度参数 Ω_i 需实验数据来拟合。

作者测定了 $Tm:YAG$ 吸收谱和荧光谱, 并且利用 $J-O$ 理论得到的 Tm^{3+} 离子在 YAG 晶体中辐射跃迁几率中 A_{ij} 等物理参量及荧光动力学方程得到的激发态的粒子数 N 的表达式, 计算了最佳掺杂浓度。

2 $Tm:YAG$ 中 Tm^{3+} 离子的荧光特征

2.1 晶体的生长和辐射跃迁几率 A_{ij}

将 4N 级 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 Tm_2O_3 粉末按 Tm^{3+} 离子占 Y^{3+} 离子格位的 2% 比例称重、混合均匀, 压制成 $2 \times 2 \times 50$ mm 小方棒, 经高温焙烧后作源棒, 用激光加热基座法生长单晶光纤。经电子能量色散谱分析表明, 单晶光纤中 Tm^{3+} 含量仍为 2 at%。

用自制的光纤能量损耗谱仪^[4]测定了光纤的吸收谱, 如图 1 所示。测定了光纤的荧光谱^[5], 如图 2 所示。 Tm^{3+} 离子在 YAG 晶体中的吸收截面 $\sigma(\nu)$ 和积分吸收截面 $\int \sigma(\nu)d\nu$ 为

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 1 月 20 日; 收到修改稿日期: 1995 年 4 月 4 日

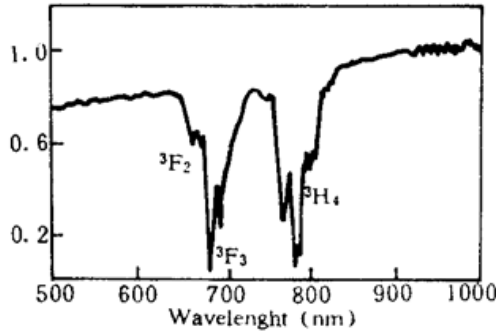


Fig. 1 The absorption spectrum of Tm^{3+} ions in YAG crystals at room temperature

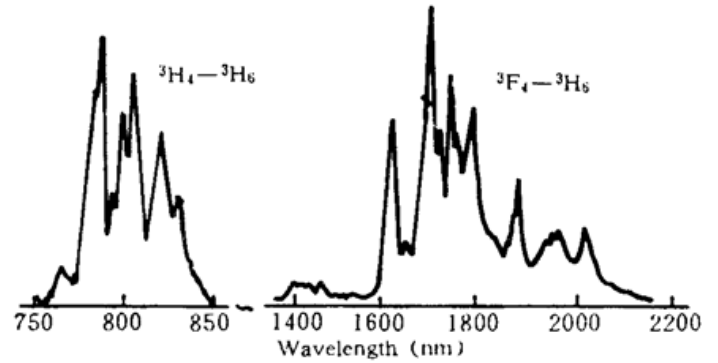


Fig. 2 The fluorescence spectra of Tm^{3+} ions in YAG crystals at room temperature

$$s(\nu) = \frac{1}{NL} \ln(I_0/I) \quad (1)$$

$$\int \sigma(\nu) d\nu \approx \sigma(\nu) \Delta\nu \quad (2)$$

式中 N 为 Tm^{3+} 离子的浓度, 这里 $N = 2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; L 为试样长度, 这里 $L = 2 \text{ cm}$ 。计算的结果如表 1 所列。

Table 1. The parameters for absorption cross section and integrated absorption cross section et al. of Tm^{3+} ions in YAG crystals

transition	centre wavelength (μm)	absorption cross section $10^{-20} (\text{cm}^2)$	linewidth $\Delta\nu$ $10^4 (\text{cm}^{-1})$	integrated absorption cross section $\times 10^{-20} (\text{cm})$
${}^3H_6 - {}^3F_2$	0.660	0.058	0.0347	20.0
${}^3H_6 - {}^3F_3$	0.685	0.056	0.0216	165.2
	0.215	0.0210		
${}^3H_6 - {}^3F_4$	0.770	0.215	0.0168	106.1
	0.427	0.0164		

根据 Judd-Ofelt 近似^[2, 3]积分吸收截面为^[6]

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3 e^2}{3hc\bar{\lambda}(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\iota=2,4,6} \Omega_{\iota} |\langle 4f^n | SLJ \| U^{\iota} \| 4f^n | S' L' J' \rangle|^2 \quad (3)$$

其中 h 为普朗克常数, c 为光速, e 为电子电荷, $\bar{\lambda}$ 为平均波长, n 为晶体的折射率, 约化矩阵元 $|\langle 4f^n | SLJ \| U^{\iota} \| 4f^n | S' L' J' \rangle|^2$ 采用 Caird 等人计算的结果^[6], 如表 2 所列。由表 1 和表 2 中的结果及(3)式可拟合出唯象强度参数 Ω_{ι} , 如表 3 所列, 作为对比, 同时列出 Caird 等人的拟合值。

将拟合的参数 Ω_{ι} 代入下式^[6]

$$A_{J'J''} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\bar{\lambda}^3(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\iota=2,4,6} \Omega_{\iota} |\langle 4f^n | SLJ \| U^{\iota} \| 4f^n | S' L' J' \rangle|^2 \quad (4)$$

可计算辐射跃迁几率 $A_{J'J''}$ 。表 4 列出了用 Caird 的 Ω_{ι} 计算的 $A_{J'J''}$ 。

Table 2. Reduced matrix elements for Tm^{3+}

$$|U_i|^2 = |\langle 4f^n | SLJ || U^i || 4f^n | S' L' J' \rangle|^2$$

upper levels	lower levels	$ U_2 ^2$	$ U_4 ^2$	$ U_6 ^2$
3F_4	3H_6	0.527	0.718	0.228
3H_5	3F_4	0.089	0.125	0.905
	3H_6	0.107	0.281	0.638
3H_4	3H_5	0.011	0.480	0.004
	3F_4	0.129	0.133	0.213
	3H_6	0.249	0.118	0.608
3F_3	3H_4	0.081	0.344	0.264
	3H_5	0.629	0.347	0
	3F_4	0.002	$< 10^{-3}$	0.167
	3H_6	0	0.316	0.841
3F_2	3F_3	0.004	0.075	0
	3H_4	0.287	0.163	0.074
	3H_5	0	0.290	0.583
	3F_4	0.311	0.056	0.044
	3H_6	0	$< 10^{-3}$	0.258

Table 3. Phenomenological intensity parameters Ω_i of Tm^{3+} ions in YAG crystals

Ω_2		Ω_4		Ω_6	
$10^{-20} (\text{cm}^2)$		$10^{-20} (\text{cm}^2)$		$10^{-20} (\text{cm}^2)$	
this paper	caird	this paper	caird	this paper	caird
0.75	0.7	1.5	1.2	0.45	0.5

Table 4. The spectrum parameters of Tm^{3+} ions in 2 at% $\text{Tm}:\text{YAG}$ crystals

upper state (i)	${}^3F_2 (i=6)$					${}^3F_3 (i=5)$				${}^3H_4 (i=4)$			${}^3H_5 (i=3)$		${}^3F_4 (i=2)$
lower state (j)	3F_4	3H_4	3H_5	3F_4	3H_6	3H_4	3H_5	3F_4	3H_6	3H_5	3F_4	3H_6	3F_4	3H_6	3H_6
$\Delta E_{ij} (10^3 \text{cm}^{-1})$	0.5	2.6	7.5	9.7	15.0	2.1	7.0	9.2	14.5	4.9	7.1	12.4	2.2	7.5	5.3
$A_{ij} (s^{-1})$	A_{65}	A_{64}	A_{63}	A_{62}	A_{61}	A_{54}	A_{53}	A_{52}	A_{51}	A_{43}	A_{42}	A_{41}	A_{32}	A_{31}	A_{21}
	~ 0	5	164	212	314	2	118	96	1425	31	80	578	5	299	110
$W_{ij} (s^{-1})$	2×10^7					1.3×10^5				19			9.6×10^4		5.4
$Q_{ij} (s^{-1})$	Q_{65}	Q_{64}	Q_{63}	Q_{62}	Q_{61}	Q_{54}	Q_{53}	Q_{52}	Q_{51}	Q_{43}	Q_{42}	Q_{41}	Q_{32}	Q_{31}	Q_{21}
	2×10^7	5	164	212	314	1.3×10^5	118	96	1425	50	80	578	9.6×10^4	299	115
$Q_i (s^{-1})$	$\sim 2 \times 10^7$					1.3×10^5				708			9.6×10^4		115
$\tau_{\text{cal}} (\text{ms})$	5×10^{-5}					7.7×10^{-3}				1.4			1.0×10^{-2}		8.7

2.2 无辐射跃迁

对于低掺杂浓度的情况，无辐射跃迁主要是多声子发射。其几率主要依赖于能级间隔 ΔE_{ij} ，近似地有^[7]

$$W_{ij} = B \exp(-\sigma \Delta E_{ij}) \{1 + [\exp(\frac{E_p}{KT}) - 1]^{-1}\}^{jE_{ij}/E_p} \quad (5)$$

其中 B 、 σ 、 E_p 是依赖于基质晶体而与掺杂离子关系不大的参数，对 YAG 晶体： $B = 1.0 \times 10^8 \text{sec}^{-1}$ ， $\sigma = 3.2 \times 10^{-3} \text{cm}$ ， $E_p = 700 \text{cm}^{-1}$ ^[6]。根据这些参数计算得到的无辐射跃迁几率 W_{ij} 如表 4 所列。

2.3 荧光辐射寿命

根据荧光寿命的定义: $\tau_i = (\sum_j A_{ij} + W_{ij})^{-1}$, 求出 Tm^{3+} 离子各能级的寿命如表 4 所列。称其为寿命的计算值, 用 τ_{cal} 表示。图 3 为实验测得^[5]的 2 at% $\text{Tm}:\text{YAG}$ ${}^3F_4 - {}^3H_6$ 荧光衰减曲线的半对数曲线图。在偶极跃迁近似下, 荧光强度 $I(t)$ 为^[8]

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau - r\sqrt{t} - Wt) \quad (6)$$

由图 3 的曲线拟合得到: $\tau = 10.0 \text{ ms}$, $r = 1.06 \text{ sec}^{-1/2}$, $W = 5.6 \text{ sec}^{-1}$ 。可见 Tm^{3+} 离子 3F_4 能级的荧光寿命的计算值 $\tau_{\text{cal}} = 8.7 \text{ ms}$ 与实验值 $\tau = 10.0 \text{ ms}$ 是接近的。

2.4 交叉弛豫

由于 3H_6 与 3F_4 和 3H_4 与 3F_4 之间 ΔE 比较接近, 在声子的协助下可以发生交叉弛豫, 如图 4 所示。根据 Dexter 理论^[9], 在偶极-偶极跃迁近似下, 交叉弛豫几率 P 可以表示为:

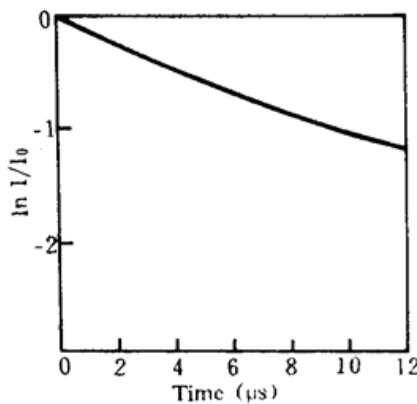


Fig. 3 Fluorescence decay of 3F_4 state for Tm^{3+} ions in 2 at% $\text{Tm}:\text{YAG}$ crystals at room-temperature

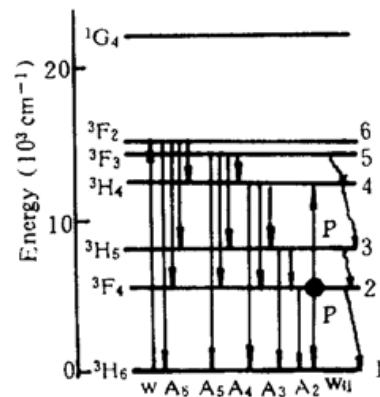


Fig. 4 The transition diagram for Tm^{3+} ions in YAG crystals

$$P = \frac{8\pi^2 e^4 \chi'}{3h^2 c g_i g_k R^6} |\langle f_i | r | f_j \rangle|^2 |\langle f_k | r | f_l \rangle|^2 S \quad (7)$$

式中 g_i 、 g_k 为 f_i 、 f_k 态的简并度, R 为相互作用的 Tm^{3+} 离子间距离, 对 YAG 晶体 Y^{3+} 离子间距 $R_0 = 0.3677 \text{ nm}$, $R = R_0 x$, x 为相对掺杂浓度, 折射率因子 $\chi' = [(n^2 + 2)/3n]^4$,

$$\langle f_i | r | f_j \rangle^2 = \sum \Omega_i |\langle f_i || U^i || f_j \rangle|^2, \quad S = \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) h(\nu) d\nu \quad (8)$$

式中 S 称为 ${}^3H_4 - {}^3F_4$ 的发射线型 $h(\nu)$ 与 ${}^3H_6 - {}^3F_4$ 的吸收线型 $g(\nu)$ 的重叠部分。其中 $\nu = 1/\lambda$ 。 $g(\nu)$ 和 $h(\nu)$ 用洛仑兹线型近似, 并设吸收谱和发射谱等宽, 求得 $s = 1/(\pi \Delta\nu)$ 。由图 2 实验曲线知 $\Delta\nu \sim 1655 \text{ cm}^{-1}$, 故 $S \sim 1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 。

将表 2 的 $\langle f_i | U^i | f_j \rangle$ 和表 3 的 Ω_i 值代入 (8) 式求得的 $|\langle f_i | r | f_j \rangle|^2$ 和 $|\langle f_k | r | f_l \rangle|^2$ 值及 S 值代入 (8) 式得到 ${}^3H_6 - {}^3F_4$ 和 ${}^3H_4 - {}^3F_4$ 交叉弛豫几率为 $P = 3.00 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。

3 荧光动力学方程和最佳浓度分析

为了求得 ${}^3F_4 - {}^3H_6$ 荧光最强的相对掺杂浓度 X_{op} , 建立荧光动力学方程。将能级 3H_6 、 3F_4 、 3H_5 、 3H_4 、 3F_3 、 3F_2 分别用 1~6 能级如图 4 所示。 N_i 为各能级的 Tm^{3+} 离子数密度; N 为总 Tm^{3+} 离子数密度; A_{ij} 和 W_{ij} 为第 i 能级到第 j 能级的荧光发射几率和无辐射发射几率, 且 $Q_{ij} = A_{ij} + W_{ij}$, $Q_j = \sum Q_{ij}$, 这些值已列于表 4; W 为单位时间内激光引起的 ${}^3H_6 - {}^3F_2$ 跃迁的诱导跃迁几率。参照图 4 可建立如下方程组:

$$\left. \begin{aligned} N &= N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 \\ \frac{dN_2}{dt} &= N_6A_{62} + N_5A_{52} + N_4A_{42} + N_3Q_{32} - 2N_2P - N_2Q_2 \\ \frac{dN_3}{dt} &= N_6A_{63} + N_5A_{53} + N_4Q_{43} - N_3Q_3, & \frac{dN_5}{dt} &= N_6Q_{65} - N_5Q_5 \\ \frac{dN_4}{dt} &= N_6A_{64} + N_5Q_{54} + N_2P - N_4Q_4, & \frac{dN_6}{dt} &= N_1W - N_6Q_6 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

解方程组(11)的定态解有:

$$N_2 = \frac{WNM}{P(2WF - WD - 2E + C) + WM + Q_2(WF - E)} \quad (10)$$

其中

$$M = \begin{vmatrix} 0 & 0 & Q_5 & -Q_{65} \\ 0 & Q_4 & -Q_{54} & Q_{64} \\ -Q_3 & Q_{43} & Q_{53} & Q_{63} \\ Q_{32} & Q_{42} & Q_{52} & Q_{62} \end{vmatrix}, \quad C = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -Q_6 \\ 0 & 0 & Q_5 & -Q_{65} \\ -Q_3 & Q_{43} & Q_{53} & Q_{63} \\ Q_{32} & Q_{42} & Q_{52} & Q_{62} \end{vmatrix},$$

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & Q_5 & -Q_{65} \\ -Q_3 & Q_{43} & Q_{53} & Q_{63} \\ Q_{32} & Q_{42} & Q_{52} & Q_{62} \end{vmatrix}, \quad F = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & Q_5 & -Q_{65} \\ 0 & -Q_4 & Q_{54} & Q_{64} \\ -Q_3 & Q_{43} & Q_{53} & Q_{63} \end{vmatrix}, \quad (11)$$

$$E = -Q_3Q_4Q_5Q_6$$

由 $dN_2/dx = 0$, 求得最佳浓度

$$x_{op} = \sqrt{\frac{WM + Q_2(WF - E)}{P(-WD + 2WF - 2E + C)}} \quad (12)$$

将 $Q_{ij}, Q_i, P = P_0x^2, N = N_0x$ 代入(13), 得

$$x_{op} = \sqrt{\frac{1.09 \times 10^{22} + 6 \times 10^{19}W}{(5.0 \times 10^{17}W + 3.21 \times 10^{20})3 \times 10^4}} \quad (13)$$

用 $W = 10^2 \sim 10^6$ 画出 $N_2 \sim x$ 曲线, 如图 5。并由(13)式计算最佳浓度列于表 5。

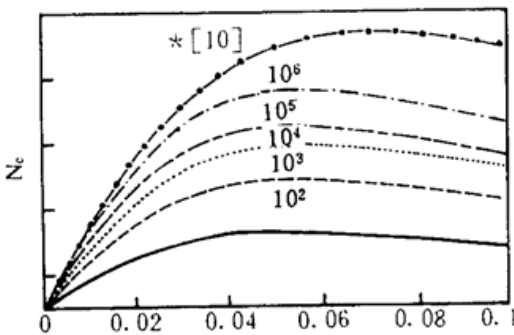


Fig. 5 Dependence of the population N_2 of 3F_4 level of Tm^{3+} ions in $Tm:YAG$ crystals on the concentration x of Tm^{3+} ions for different pump rate W ($10^2 \sim 10^6$)

Table 5. The optimal concentrations of Tm^{3+} ions in $Tm:YAG$ crystals for different W value

W (S^{-1})	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
x_{op} (%)	4.9	5.8	6.3	6.3	6.4

作者在文献[10]中, 利用激发态粒子数 N_c 与荧光量子效率 η 的关系 $N_c \propto x\eta$, 而 η 可与由荧光衰减曲线及(7)式拟合的 τ_0, W, r 值相联系, 即

$$N_c \propto x\eta = \frac{1}{W + \tau^{-1}} - \frac{r \sqrt{\pi} \exp[r^2/4(W + \tau_0^{-1})]}{2(W + \tau_0^{-1})^{3/2}} (1 - \phi) \quad (14)$$

式中 ϕ 为误差函数, $r = r_0x, W = W_0x^2$ 。画出 $N_c \sim x$ 曲线, 如图 5 中 \bullet -线所表示, 所示。得到最佳浓度 $x_{op} = 7.1\%$ 。估计实验中光子密度, $W \sim 10^4 \sim 5 \text{ sec}^{-1}$ 。因此两种理论得到的结果是相近的。

结 论 在吸收谱、荧光谱、荧光衰减曲线测定的基础上, 应用 J-O 理论计算出表征晶体荧光性能的重要参量: 辐射跃迁几率, 无辐射跃迁几率、唯象强度参数, 荧光寿命等, 并在此基础上通过荧光动力学方程得出掺杂离子 Tm^{3+} 的最佳浓度为 6% 左右。与一般实验研究^[11]的

结果相符。

激光加热基座法从粉末棒拉制单晶光纤已被证实是快速、经济地制备新晶体的方法。二者结合可以快速、经济且较准确地预测新晶体的应用可能,今后将在这方面作更多研究。

感谢华东师大林远齐教授和郭祥义硕士在荧光衰减曲线,荧光谱测量方面给予的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] 黄莉蕾,曾宪标,王彦起等, 用 LHPG 法从粉末棒直接生长单晶光纤. 人工晶体学报, 1993, 22(4): 336~340
- [2] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3): 750~761
- [3] G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3): 511~520
- [4] 张松斌,丁祖昌,董绵豫等, Nd:YAG 单晶光纤光学特性研究. 光学学报, 1992, 12(1): 37~42
- [5] 黄莉蕾,王彦起,陈继勤等, YAG 晶体中 $Cr^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$, $Er^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ 的能量转移. 光学学报, 1994, 14(9): 931~935
- [6] J. A. Caird, L. G. De Shazev, J. Nella, Characteristics of room-temperature 2.3 μm laser emission from Tm^{3+} in YAG and YALO₃. *J. Quant. Electron.*, 1975, QE-11(11): 874~881
- [7] H. W. Moss, Spectroscopic relaxation processes of rare earth ions in crystals. *J. Luminescence*. 1970, 1~2: 106~121
- [8] Yu. K. Voron'ko, T. G. Mamedov, V. V. Osiko *et al.*, Nature of nonradiation excitation-energy relaxation in condensed media with high activator concentrations. *Soviet. Phys. JETP*, 1976, 44: 251~261
- [9] D. L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solid. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5): 836~850
- [10] 黄莉蕾,赵渭忠,王彦起等, YAG 晶体中掺杂 Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} 离子的最佳浓度. 量子电子学, 1995, 12(2): 227~231
- [11] R. S. F. Chang, S. Sengupta, G. J. Dixon *et al.*, Growth of small laser crystals for study of energy kinetics and spectroscopy. *SPIE*, 1989, 1104: 244~250

Analysis for Fluorescence Charecteristic of Tm^{3+} Ions in YAG Crystal

Huang Lilei

(Basis Department, Chinese Institute of Metrology Hangzhou 310034)

(Received 20 January 1995; revised 4 April 1995)

Abstract The fluorescence charecteristic parameters of Tm^{3+} ions in $Tm:YAG$ crystals for radiative transition probabilities A_{ij} , non-radiative probabilities W_{ij} , cross relaxation probability P , fluorescence lifetimes τ and fluorescence branching ratios β_{ij} *et al.* are caculated. The dependence of the population of 3F_4 level on dopant concentration x is studied. The optimum relative concentration x_{op} of Tm^{3+} ions of 4.9~6.4 % is obtained, when the range of probablility of excited level by pump light are $10^2 \sim 10^6 \text{ sec}^{-1}$.

Key words $Tm:YAG$ crystal, fluorescence charecter, optimum concentration of doped ions.