

Tm : YAG 晶体的光谱及激光特性研究*

李 盛 曹余惠 刘福云 黄明芳 许保健 邬承就

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘 要 测试了 Tm : YAG 晶体的室温吸收光谱和荧光光谱, 计算了各吸收谱线的振子强度, 并根据 Judd-Ofelt 理论计算了 Tm : YAG 晶体的荧光跃迁截面和荧光寿命。用红宝石激光泵浦时, 获得了波长 2.01 μm 、能量 40 mJ 的激光脉冲。

关键词 Tm : YAG 晶体, 光谱, 激光。

1 引 言

Tm : YAG 晶体是一种很重要的红外可调谐激光材料, 调谐范围从 1.87 μm 直至 2.16 μm ^[1]。由于这一波长范围覆盖了水蒸汽分子的 1.88 μm 、1.91 μm 和 2.14 μm 吸收带, 二氧化碳分子的 1.96 μm 、2.01 μm 和 2.06 μm 吸收带, 以及液态水的 1.94 μm 强吸收带, 因而 Tm : YAG 激光器在遥感和医疗领域有广阔的应用前景。另外, Tm : YAG 激光对人眼安全, 且易获得高质量光束, 所以还能广泛用于激光雷达, 特别是相干激光雷达^[2]。为此, 本文作者曾用提拉法生长了不同浓度的 Tm : YAG 晶体, 并详细研究了其生长技术、晶体结构及晶体形貌^[3]。本文则主要研究 Tm : YAG 晶体的吸收光谱、荧光光谱及激光发射特性。

2 吸收光谱和荧光光谱

2.1 吸收光谱

将 Tm : YAG 晶体毛坯切片、抛光, 在室温下用日立-3410 紫外-近红外分光光度计测量其吸收光谱, 结果示于图 1。可以看到, Tm : YAG 晶体在紫外到红外的波长范围内都有较强的吸收峰, 特别是位于 680 nm 和 785 nm 附近的两吸收峰最强, 它们与目前正在积极研究的红光二极管以及已有的近红外二极管的发射波长相一致, 因而是极好的二极管泵浦激光材料。

由图 1 也可以看出, Tm : YAG 晶体各吸收

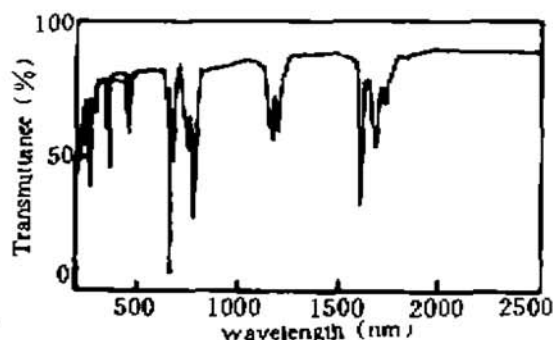


Fig. 1 Absorption spectrum of Tm : YAG crystal

* 中国科学院“八五”重大攻关课题。

收稿日期: 1995年8月15日; 收到修改稿日期: 1995年11月13日

带都很窄,且各吸收带之间都有较宽的透明区。这主要是因为 Tm^{3+} 离子各多重态之间的距离远大于弱晶场引起的斯塔克分裂造成的。这种吸收谱结构不利于用闪光灯泵浦。 $Tm:YAG$ 晶体的吸收谱均由基态 3H_6 的斯塔克能级向各激发态的斯塔克能级跃迁产生,各峰值的波长及对应的能级跃迁由表 1 给出

Table 1. Absorption transitions and oscillator strength of Tm^{3+} in YAG crystal

transition	wavelength range (nm)	peak wavelength (nm)	oscillator strength	
			$P_{exp}(10^{-6})$	$P_{cal}(10^{-5})$
$^3H_6 \rightarrow ^3F_4$	1580~1900	1622	1.3	1.28
3H_5	1125~1275	1172	1.29	1.24
3H_4	755~830	785	2.44	2.30
3F_3	660~720	681	2.61	2.45
3F_2	640~660	659	0.25	0.21
1G_4	455~485	460	1.24	
1D_2	345~370	357	2.89	
1I_6	290~293	291	0.82	
3P_0	280~290	284	0.71	
3P_1	270~280	275	0.61	
3P_2	255~270	262	4.01	

2.2 荧光光谱

用 460nm 染料激光激发,硫化铅作探测器,测试了 $Tm:YAG$ 晶体的荧光发射谱,结果

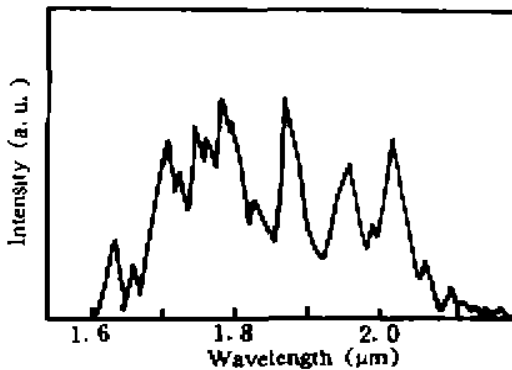


Fig. 2 Fluorescence spectrum of $Tm:YAG$ crystal

示于图 2,它是由 Tm^{3+} 的 3F_4 能级向基态 3H_6 能级跃迁产生的。可以看出, $Tm:YAG$ 晶体的荧光光谱覆盖了从 1.61 到 2.18 μm 的波长范围,基本呈带状连续分布。造成这种带状连续荧光光谱的原因可能是光谱线宽大于各斯塔克能级跃迁光谱间距,从而使各谱线相互叠加引起的。 $Tm:YAG$ 晶体荧光光谱的带状连续分布,有可能获得连续可调谐激光。

3 光谱参数的计算

3.1 吸收跃迁的振子强度

根据文献[4],吸收跃迁的振子强度为:

$$P_{exp} = \frac{1}{N} \frac{cm}{\pi e^2} \int k_{(v)} dv \quad (1)$$

实验中还发现, $Tm:YAG$ 晶体的荧光积分

发射强度随 Tm^{3+} 浓度的升高而逐渐增强,但荧光寿命并不随浓度的变化发生明显的改变。当 Tm^{3+} 在 YAG 中的浓度由 3.7 at% 增加到 9.3 at% 时,荧光积分强度增加到原来的 1.6 倍,而荧光寿命始终保持在 8.1 ms 左右。

式中 m 、 e 分别为电子的质量和电荷, c 为光速, N 为单位体积内的激活离子数, $k_{(\lambda)}$ 为晶体对频率为 ν 的光的吸收系数。将(1)式按波长 λ 写出, 可得

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

利用图 1 的吸收光谱, 先对(2)式中的 $\int k_{(\lambda)} / \lambda^2 d\lambda$ 在各级吸收带上作数值积分, 再代入(2)式即可得 Tm:YAG 晶体各吸收跃迁的振子强度 P_{exp} , 结果列于表 1。

3.2 辐射跃迁的振子强度

根据 Judd-Ofelt 理论^[5,6], 稀土离子 $4f^N$ 电子组态的 SLJ 能级向 $S'L'J'$ 能级发生电偶极跃迁的振子强度为:

$$P_e = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'} \quad (3)$$

式中 λ 为谱线中心波长, h 为普朗克常数, n 为介质折射率, 对 Tm:YAG 晶体, n 取 1.82。 $S_{JJ'}$ 是 SLJ 能级向 $S'L'J'$ 能级跃迁的谱线强度, 可表示为:

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

式中 Ω_λ 为唯象强度参数, 与 J 无关, $U^{(\lambda)}$ 为单位张量算符, 对 Tm^{3+} 离子, 其约化矩阵元 $|\langle 4f^N [SL]J || U^{(\lambda)} || 4f^N [S'L']J' \rangle|^2$ 可由文献[7]查得。

将实验求得的吸收跃迁振子强度 P_{exp} 代入(3)式, 用最小二乘法拟合, 可求得三个唯象强度参数, 即 $\Omega_2 = 0.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。根据这三个参数, 再利用 Tm^{3+} 的约化矩阵元及 Tm^{3+} 在 YAG 中的详细能级结构^[8]即可求得 Tm:YAG 晶体中 Tm^{3+} 各激发态向基态以及较低激发态发生电偶极跃迁的振子强度。

当考虑磁偶极跃迁时, 对满足选择定则 $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ ($0 \rightarrow 0$) 的跃迁, 其磁偶极跃迁的振子强度为^[9]:

$$P_m = \frac{2\pi n}{3hmc\lambda(2J+1)} \left| \sum_{S'L'} C_{(SL)} C_{(S'L')} \langle 4f^N [SL]J || L+2S || 4f^N [S'L']J' \rangle \right|^2 \quad (5)$$

式中 $C_{(SL)}$ 和 $C_{(S'L')}$ 为中介耦合系数, 矩阵元 $\langle 4f^N [SL]J || L+2S || 4f^N [S'L']J' \rangle$ 分别按下式计算:

当 $J' = J - 1$ 时为 $\hbar \{ [S+L+1]^2 - J^2 \} [J^2 - (L-S)^2] / 4J \}^{1/2}$

当 $J' = J$ 时为 $\hbar [(2J+1)/4J(J+1)]^{1/2} [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)]$

当 $J' = J + 1$ 时为 $\hbar \{ [(S+L+1)^2 - (J+1)^2] [(J+1)^2 - (L-S)^2] / 4(J+1) \}^{1/2}$

由以上各式即可求得 Tm:YAG 辐射跃迁的振子强度 $P_{em}(P_e + P_m)$, 结果列于表 2。

利用 Judd-Ofelt 理论, 同样可求得各吸收跃迁的振子强度 P_{em} , 为便于比较, 列入表 1。理论与实验值基本一致, 均方根偏差约 3×10^{-7} 。

Table 2 Oscillator strength P_{em} , transition probability A_r , radiative lifetime τ , fluorescent branch ratio β and integral emission cross section Σ of the radiative transition of Tm^{3+} in YAG crystal

transition	wavelength (nm)	$P_{em}(10^{-6})$	A_r (s^{-1})	τ (ms)	β	Σ (10^{-16} cm^2)
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1808	1.78	121	8.3	1.000	1.58

transition	wavelength (nm)	$P_{em}(10^{-6})$	A_r (s^{-1})	τ (ms)	β	Σ ($10^{-16}cm$)
${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$	3780	0.26	4	3.3	0.013	0.23
$\rightarrow {}^3H_6$	1223	2.05	301		0.987	1.80
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	2337	1.01	42	1.4	0.059	0.92
$\rightarrow {}^3F_4$	1444	0.75	80		0.112	0.67
$\rightarrow {}^3H_6$	803	1.72	590		0.829	1.52
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$	5695	0.74	5	0.6	0.003	0.65
$\rightarrow {}^3H_5$	1657	1.61	130		0.082	1.43
$\rightarrow {}^3F_4$	1152	0.61	101		0.064	0.54
$\rightarrow {}^3H_6$	704	3.01	1350		0.851	2.68
${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_3$	15923	0	0	1.3	0	0
$\rightarrow {}^3H_4$	4194	0.24	3		0.004	0.21
$\rightarrow {}^3H_6$	1501	1.56	153		0.199	1.38
$\rightarrow {}^3F_4$	1074	1.20	231		0.301	1.07
$\rightarrow {}^3H_6$	674	0.78	380		0.496	0.69

3.3 荧光寿命、荧光分支比和积分发射截面

由辐射跃迁的振子强度 P_{em} ，可求出自发辐射几率 A_r ，即

$$A_r = (8\pi^2 e^2 n^2 / mc \bar{\lambda}^2) P_{em} \quad (6)$$

由 A_r 可计算出荧光寿命 τ ，荧光分支比 β 以及积分发射截面 Σ ，其计算式分别为：

$$\tau = 1 / \sum_{S'L'J'} A_r [(SL)J_i (S'L')L'] \quad (7)$$

$$\beta = A_r [(SL)J_i (S'L')J'] / \sum_{S'L'J'} A_r [(SL)J_i (S'L')J'] \quad (8)$$

$$\Sigma = (\bar{\lambda}^2 / 8\pi n^2 c) A_r [(SL)J_i (S'L')J'] \quad (9)$$

Tm:YAG 晶体光辐射的 A_r 、 τ 、 β 、 Σ 都列于表 2 中，可以看出，Tm:YAG 晶体在 1.8~2.1 μm 处的积分发射截面约 $1.58 \times 10^{-16} cm$ ，所对应的 ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ 跃迁的荧光寿命约 8.3 ms，这与实验测量的荧光寿命是基本一致的。Tm:YAG 晶体的这种长荧光寿命和较大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。

4 激光实验

由于除 785 nm 吸收峰外，Tm:YAG 晶体还在 680 nm 附近有一很强的吸收峰，而这一吸收峰又与目前正在广泛研究的红光二极管激光器的发射波长相一致，为此，采用红宝石激光(694.3 nm)泵浦，研究了 Tm:YAG 晶体的激光性能。由于 Tm:YAG 晶体的激光波长在 2 μm 附近，而对 2 μm 光全反的镜片对 694.3 nm 的光也全反，因此无法采用共轴泵浦方式。在设计中采用近轴泵浦，泵浦光与谐振腔轴线夹角约 7°。当输入 1 J 泵浦能量时，输出激光波长为 2.01 μm ，能量为 40 mJ。所用晶体尺寸 $\varnothing 6 \times 12 mm$ ，Tm³⁺ 浓度约 3.9 at%。与钛宝石激光泵浦相比，用红宝石激光泵浦的 Tm:YAG 激光器效率较低，这一方面因为用红宝石激光泵浦时能量的斯托克斯损失大，另一方面也因为用红宝石激光泵浦时，晶体对泵浦光的

吸收系数小(约 1.5 cm^{-1}), 泵浦效率低。

结 论 测量了 Tm:YAG 晶体在 $0.2 \mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$ 范围内的吸收光谱, 用染料激光激发测量了 Tm:YAG 晶体的荧光光谱, 并根据 J-O 理论计算了其基本光谱参数, 用红宝石激光泵浦得到了波长 $2.01 \mu\text{m}$ 、能量 40 mJ 的激光脉冲。由这些结果可以看出, 作为激光介质, Tm:YAG 晶体具有如下特点:

- 1) 峰值发射截面较小, 但由于存在 ${}^4H_4 \rightarrow {}^3F_4$ 和 ${}^6H_6 \rightarrow {}^3F_4$ 之间的交叉弛豫, 因而泵浦到 3H_4 时量子效率很高^[1], 适合于连续运转激光器。
- 2) 荧光寿命长 (8.1 ms), 谱线宽 (500 nm), 因而 τA_{21} 之积较大, 可实现调 Q 激光。
- 3) 振荡谱线宽 (约 300 nm), 可望实现 3.5 fs 的超短脉冲激光。
- 4) 不适宜用闪光灯泵浦, 当用激光或二极管泵浦时光转换效率高。

参 考 文 献

- [1] R. C. Stoneman, L. Esterowitz, Efficient, broadly tunable, laser-pumped Tm:YAG and Tm:YSGG CW lasers. *Opt. Lett.*, 1990, 15(9): 486~488
- [2] Paul J. M. Suni, Sammy W. Henelerson, 1-mJ/pulse Tm:YAG laser pumped by a 3-W diode laser. *Opt. Lett.*, 1991, 16(11): 817~819
- [3] 曹余惠, 刘福云, 李成等, Tm:YAG 晶体生长. *人工晶体学报*, 1994, 23(2): 102~105
- [4] A. A. Kaminskii, *Laser Crystal: Their physics and properties*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, 19~20
- [5] B. R. Judd, Optical absorption intensities in rare earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3): 750~761
- [6] G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3): 511~520
- [7] J. A. Caird, L. G. Deshazer, J. Nella, Characteristics of room-temperature $2.3 \mu\text{m}$ laser emission from Tm³⁺ in YAG and YAlO₃. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1975, QE-11(11): 874~881
- [8] J. B. Gruber, M. E. Hills, R. M. Macfarlane et al., Spectra and energy levels of Tm³⁺: Y₃Al₅O₁₂. *Phys. Rev. (B)*, 1989, 40(14): 9464~9478
- [9] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, and Yb³⁺. *J. Chem. Phys.*, 1965, 42(11): 3797~3805

Spectra and Laser Properties of Tm:YAG Crystal

Li Cheng Cao Yuhui Liu Fuyun

Huang Minfang Xu Baojian Wu Chengjiu

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

(Received 15 August 1995; revised 13 November 1995)

Abstract The absorption spectrum and fluorescence spectrum of Tm:YAG crystals have been measured. The oscillator strength of absorption transitions have been calculated. According to the Judd-Ofelt theory, the spectral strength parameters $\Omega_2 = 0.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ of Tm³⁺ have been fitted. Then the spectral parameters of Tm³⁺ including spontaneous emission oscillator strength, transition probabilities, radiative lifetime, fluorescent ratio and integral emission cross-section have been calculated. Pumped with 694.3 nm ruby laser, the laser pulse of 40 mJ at $2.01 \mu\text{m}$ was obtained.

Key words Tm:YAG crystal, spectrum, laser.