

双轴晶体 $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 的非偏振吸收光谱研究

罗遵度 陈学元 涂朝阳 赵挺洁

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘 要 报道了用三个方向相互垂直的非偏振吸收光谱测量计算 Judd-Ofelt 参数从而算出双轴晶体 $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 的荧光寿命、荧光分支比和发射截面的方法。得到的荧光寿命为 $119 \mu\text{s}$, 平均发射截面为 $2.3 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ 。

关键词 双轴晶体, $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, 光谱性质。

1 引 言

不论是自由运转^[1, 2]、重复率调 Q ^[2] 还是激光二极管泵浦^[3, 4], $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 都显示出高效率的特点。尤其是调 Q 运转时, 1067 nm 激光在晶体中产生的很强的反斯托克斯和斯托克激光, 经倍频后可成为可见波段多波长激光源^[2], 更具应用价值。因此, 这种晶体的光谱性质的研究是有意义的。由于这种晶体结构属单斜晶系的 $C_{2/c}$ 空间群, 是双轴晶体, 吸收谱是各向异性的, 一般必须测量光的偏振方向分别平行 a 轴、 b 轴和 c 轴的吸收谱。但是, 在材料研究的过程中也往往用粉末样品测量某些光谱参数, 如荧光寿命, 却又要用晶片的吸收光谱计算 Judd-Ofelt 参数以求其辐射寿命进行比较。如果用一任意方向的晶片的吸收光谱进行计算, 可能产生较大的误差。作者采用测量三个相互垂直方向的非偏振光吸收谱, 并将测量结果平均的方法得到比较满意的结果。本文将介绍和讨论这一方法及其结果。

2 吸收光谱测量

$\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 单晶采用钨酸钾作助熔剂用熔盐法生长。用感应耦合等离子体发射谱测定晶体中钕离子浓度为 2.29% 原子比。从生长出的晶体中切出任意取向的 $3.80 \text{ mm} \times 3.22 \text{ mm} \times 3.02 \text{ mm}$ 长方形晶块, 其相邻面有较好的垂直度。用扩展波段分光光度计 Cary2390 分别测量三个垂直方向的非偏振吸收光谱, 结果如图 1~ 3 所示。从这些谱图中测量到的各有关谱项的吸收度列于表 1。表中的积分吸收度 $\Gamma = \int \alpha(\lambda)$

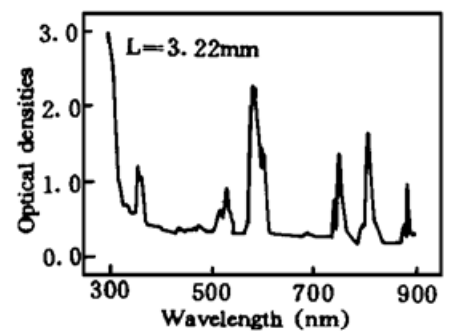


Fig. 1 Absorption spectrum for $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ in directions 1

$d\lambda$, $\bar{\Gamma}$ 为三个相互垂直方向积分吸收度的平均值。

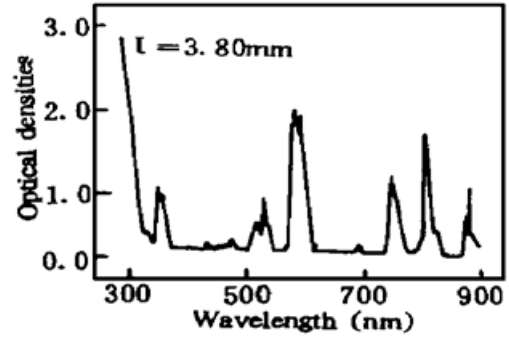
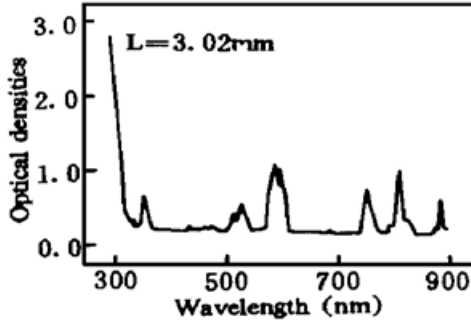


Fig. 2 Absorption spectrum for $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ in direction 2

Fig. 3 Absorption spectrum for $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ in direction 3

Table 1. Integrated absorbances of the three mutually perpendicular directions of $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ at room temperature (unpolarized spectra)

excited state $ f^N[\alpha'S'L']J\rangle$	$\bar{\lambda}$ (nm)	Γ (nm/cm)			$\bar{\Gamma}$ (nm/cm)
		$L_1 = 3.22$ mm	$L_2 = 3.02$ mm	$L_3 = 3.80$ mm	
$F_{3/2}$	880	45.82	40.78	60.48	49.03
$F_{3/2}, H_{23/2}$	810	132.54	100.77	119.96	117.76
$F_{3/2}, S_{3/2}$	750	108.65	81.56	102.68	97.63
$G_{3/2}, G_{13/2}$	580	331.83	169.46	270.59	257.29
$K_{13/2}, G_{3/2}, G_{3/2}$	520	66.92	52.20	59.76	59.63
$G_{13/2}, D_{13/2}$					
$K_{15/2}, G_{11/2}$	470	16.36	10.87	12.82	13.35

3 光谱参数的计算

按照一般 Judd-Ofelt 参数的计算方法^[5], 谱项间跃迁的谱线强度 $S_{\text{meas}}(J \rightarrow J')$ 表示为:

$$S_{\text{meas}}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \Phi^J || U^{(t)} || \Phi^{J'} \rangle|^2 \quad (1)$$

(1) 式与积分吸收度的关系是

$$S_{\text{meas}}(J \rightarrow J') = \frac{3ch}{8\pi^3} \frac{1}{e^2} \frac{2J+1}{n_{\text{Nd}}} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \frac{\ln 10}{\lambda} \Gamma \quad (2)$$

(2) 式中折射率 $n = 1.8$, 钕离子浓度 $n_{\text{Nd}} = 2.29\%$, 不可约矩阵元平方 $|\langle \Phi^J || U^{(t)} || \Phi^{J'} \rangle|^2$ 可由文献[6]找到, 代入方程(1)作拟合计算, 可求出三个 Judd-Ofelt 参数为

$$\Omega_2 = 12.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \quad \Omega_4 = 10.15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \quad \Omega_6 = 7.48 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

荧光能级的自发辐射跃迁几率 A 和辐射寿命 τ 为

$$A = \sum_{J'} A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{J'} S(J \rightarrow J') \quad (3)$$

$$\tau = 1/A \quad (4)$$

(3) 式中取 $J = 3/2, J' = 9/3, 11/2, 13/2, 15/2$ 。这样, 按(4)式计算出辐射寿命为 $119 \mu\text{s}$ 。由文献[3]可知, 实测的荧光寿命为 $\tau_f = 110 \mu\text{s}$, 于是荧光量子效率 $\eta_f = \tau_f/\tau = 0.92$ 。同时, 荧光光分支比 $\beta_{J'}$ 为

$$\beta_{J'} = A(J \rightarrow J')/A \quad (5)$$

得出的 $\beta_{J'}$ 为: $\beta_{3/2} = 47.6\%$, $\beta_{11/2} = 44\%$, $\beta_{13/2} = 7.6\%$, $\beta_{15/2} = 4\%$ 。

激光波长的发射截面为

$$\sigma_e = A(a \rightarrow b) \lambda^2 / 4\pi^2 n^2 c (\Delta\nu)_{a \rightarrow b} \quad (6)$$

式中 $(\Delta\nu)_{a \rightarrow b}$ 为激光发射线的荧光线宽, $A(a \rightarrow b)$ 为对应的跃迁几率。注意谱线 $a \rightarrow b$ 往往只是 $J \rightarrow J'$ 分支跃迁谱的一个子分支, 根据文献[2], $(\Delta\nu)_{a \rightarrow b} = 24 \text{ cm}^{-1}$, 可算出对应子分支的 $A(a \rightarrow b)$, 结果为 $\sigma_e = 2.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, 这是激光辐射对应的平均发射截面, 和单晶情况下测到的 $3.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [11] 并不矛盾。这种平均发射截面的估算对双轴晶体激光材料性能的估计是特别有用的。

4 讨 论

众所周知, 对于各向同性介质进行 Judd-Ofelt 参数计算时, 吸收光谱测量可以不计样品的取向。但是, 对于各向异性晶体, 不同方向的吸收谱可以有较大的差异, 特别是 π 谱与 σ 谱差别较大的情况更是如此。文献[7]已就单轴晶体如何正确计算参数(和相应的其它光谱参数)作了详细的论述。双轴晶体的情况下, 光的偏振方向沿三个晶轴的吸收谱都不同。实际上, 在各向异性晶体的情况下, 荧光能级上的粒子可以向空间的 4π 立体角自发辐射, 要计算其中的激活离子在该能级上的寿命, 必须计算总的辐射跃迁几率(及总发射截面和荧光分支比), 即计算空间平均的积分吸收度

$$\bar{\Gamma} = \int \bar{\alpha}(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

而其中的 $\bar{\alpha}(\lambda)$ 满足:

$$\int I_i(\lambda; \theta, \varphi) d\Omega / I_0(\int d\Omega) = \exp[-\bar{\alpha}(\lambda)L] \quad (8)$$

可以证明

$$\begin{aligned} \Gamma &= \lim_{L \rightarrow 0} \left\{ - (1/L) \int \ln \left[\frac{1}{3} \exp(-\alpha_x L) + \frac{1}{3} \exp(-\alpha_y L) + \frac{1}{3} \exp(-\alpha_z) \right] d\lambda \right\} \\ &= \frac{1}{3} \int \alpha_x d\lambda + \frac{1}{3} \int \alpha_y d\lambda + \frac{1}{3} \int \alpha_z d\lambda \end{aligned} \quad (9)$$

如果其中的两个吸收系数(例如 α_x 和 α_y) 相等, 即单轴晶体的情况。在文献[8]中, 已经从数学计算上论述了对于单轴晶体、任意三个相互垂直方向的平均积分吸收度可以表示为:

$$\Gamma_a = - \frac{1}{L} \int \ln \left[\exp(-\alpha_0 L) \left(1 + \delta + \frac{1}{4} g_1 \delta^2 + \frac{1}{8} g_2 \delta^3 \right)^{1/6} \right] d\lambda \quad (10)$$

式中

$$\begin{aligned} g_1 &= \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 + \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_3 + \sin^2 \theta_2 \sin^2 \theta_3 \\ g_2 &= \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \sin^2 \theta_3, \quad \delta = \exp[-(\alpha_\pi - \alpha_\sigma)L] - 1 \end{aligned}$$

θ_1 、 θ_2 、 θ_3 分别为光轴与三个互相垂直的测量方向的夹角。从三角学容易证明, 对于任意三个互相垂直的测量方向, 总有如下关系:

$$1 \leq g_1 \leq 4/3, \quad 0 \leq g_2 \leq 8/27 \quad (11)$$

当 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 54.7361032^\circ$, $g_1 = 4/3$, $g_2 = 8/27$

$$\begin{aligned} \Gamma_a^* &= - (1/L) \int \ln \left[\exp(-\alpha_0 L) \left(1 + \delta + \frac{1}{3} \delta^2 + \frac{1}{27} \delta^3 \right)^{1/6} \right] d\lambda \\ &= - (1/L) \int \ln \left[\frac{1}{3} \exp(-\alpha_n L) + \frac{2}{3} \exp(-\alpha_\sigma L) \right] d\lambda \end{aligned} \quad (12)$$

这就是对空间 4π 立体角平均的积分吸收度, 而当 L 足够小时, 它就是(2)式所要求的 Γ 。同时, 由于有(11)式, Γ_a 的变化范围是十分有限的, 这是用三个相互垂直方向的测量可以使 Γ 的误差减少的根据。文献[8]还用具体的谱计算证实了这种数学上的分析。对于双轴晶体, 按

文献[7]的方法, 可把某一方向测量的积分吸收度写为(已把吸收系数最大的方向选为 z 轴)

$$\Gamma(\theta_1, \varphi) = -\frac{1}{L} \int \ln \left\{ \exp(-\alpha L) \left[\frac{1}{2} (\sin^2 \theta_1) \delta + 1 \right] + \frac{1}{2} \Delta (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos \theta_1) \right\} d\lambda$$

式中 $\delta = \exp[-(\alpha_x - \alpha_y)L] - 1$, $\Delta = \exp(-\alpha_y L) \{ \exp[-(\alpha_x - \alpha_y)L] - 1 \}$, 在利用了三个测量方向(从而电场偏振方向)互相垂直这一事实之后, 利用

$$\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3 = 1, \quad \cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1$$

可以得到类似于(11)式的关系, 从而证明这样得出的三个互相垂直方向的平均 Γ_a 是(9)式的很好的近似。这就是为什么这样计算出来的结果与其他作者的实验结果符合得比较好的原因。有些人用吸收光谱测量计算辐射寿命得到比荧光寿命短的结果, 可能就是因为没有考虑各向异性的影响所致。

参 考 文 献

- [1] V. Kushawaha, A. Banerjee, L. Major, High-efficiency flashlamp-pumped $\text{Nd} \cdot \text{KGW}$ laser. *Appl. Phys. (B)*, 1993, **56**(4) : 239~ 242
- [2] K. A. Stankov, G. Marowsky, High efficiency multicolour Q -switched $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGW}$ laser. *Appl. Phys. (B)*, 1995, **61**(2) : 213~ 215
- [3] J. M. Esmeria Jr, H. Ishii, M. Sato *et al.*, Efficiency continuous-wave lasing operation of $\text{Nd} \cdot \text{KGW}$ at 1067 nm with diode and Ti:sapphire laser pumping. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(14) : 1538~ 1540
- [4] Zhao Ting-jie, Tu Chao-yang, Luo Zun-du, Experimental study of $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ laser pumped by laser diode. *Chinese Phys. Lett.*, 1996, **13**(3) : 178~ 181
- [5] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3) : 750~ 761
- [6] W. T. Carnall, P. R. Field, K. Rajnak, Electronic Energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions I. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10) : 4424~ 4449
- [7] T. S. Lomheim, L. G. Deshazer, Optical-absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(11) : 5517~ 5522
- [8] Luo Zundu, Chen Xueyuang, Zhao Tinjie, Judd-Ofelt parameter analysis of near earth anisotropic crystals by arbitrary three perpendicular unpolarized measurement. *Opt. Commun.*, 1997, **134**(1~ 6) : 415 ~ 422

Spectroscopy of Biaxial Crystal $\text{Nd} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$

Luo Zundu Chen Xueyuang Tu Chaoyang Zhao Tinjie

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, The Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

(Received 11 May 1996; revised 3 October 1996)

Abstract A calculation method of Judd-Ofelt parameter and hence the fluorescence life time, fluorescence branching ratio and averaged emission cross section by the absorption spectral measurements in three perpendicular directions and the results for biaxial crystal $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ are presented. The fluorescence life time was calculated as 119 μs and the averaged emission cross section as $2.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Key words biaxial crystal, $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, spectroscopic property.