

# Tm:YAG 晶体光谱的温度特性及荧光的温度淬灭\*

李 成 霍玉晶 何淑芳

(清华大学电子工程系, 北京 100084)

曹余惠

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

**摘 要** 通过测量不同温度下 Tm:YAG 晶体的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命发现, 温度是影响 Tm:YAG 晶体光谱特性的重要因素。温度升高不仅引起 Tm:YAG 晶体吸收光谱、荧光光谱的加宽和新光谱线的产生, 而且引起荧光淬灭现象的发生。

**关键词** Tm:YAG 晶体, 光谱温度特性, 荧光温度淬灭。

## 1 引 言

在决定固体激光器能量特性和频率特性的诸多因素中, 激活介质的光谱特性是最重要的因素之一。激光晶体中的掺杂离子都有其独特的能级体系, 各能级之间的能量跃迁决定着晶体对电磁能的吸收和辐射。文献[1]通过对一系列掺 Nd<sup>3+</sup> 激光晶体在不同温度下的光谱性能进行研究后发现: 稀土激活离子各分立能级之间的能量跃迁还与温度有关, 相同激光晶体在不同温度下的吸收光谱和发射光谱具有不同的特点, 激光性能也存在差异。因此, 深入细致地研究激光晶体的光谱特性及其温度行为具有十分重要的意义。

掺钕钇铝石榴石(Tm:YAG)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, 文献[2~6]已先后对其生长、光谱和激光性能进行了研究。本文将首次就 Tm:YAG 晶体光谱的温度特性、荧光的温度淬灭及其对激光性能的影响进行分析和讨论。

## 2 实验及结果

### 2.1 不同温度下的吸收光谱

用提拉法生长的 Tm 原子掺杂比为 0.038 的 Tm:YAG 晶体, 经切片抛光后, 在室温下用日立-3410 型紫外近红外分光光度计测量了吸收光谱, 结果示于图 1。从 200 nm 到 2500 nm, Tm:YAG 共有 7 个较强吸收带, 中心波长分别位于 262 nm、357 nm、460 nm、682 nm、

\* 中国博士后科学基金资助课题。

收稿日期: 1997-07-14; 收到修改稿日期: 1998-02-12

785 nm、1172 nm 和 1622 nm, 它们是由  $Tm^{3+}$  离子基态  $\dot{H}_6$  向激发态  $\dot{P}_2$ 、 $\dot{D}_2$ 、 $\dot{G}_4$ 、 $\dot{F}_3$ 、 $\dot{H}_4$ 、 $\dot{H}_5$ 、和  $\dot{F}_4$  跃迁产生的。其中位于 682 nm ( $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{F}_3$ ) 和 785 nm ( $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{H}_4$ ) 的两吸收带最强, 谱带宽度约 5 nm 和 7 nm, 适合用激光二极管泵浦。

为便于分析和讨论, 图 2 将 682.0 nm 和 785.0 nm 吸收带在横坐标上展开, 并与文献 [2] 所报道的低温下的测量结果进行了比较。从中不难发现: 在低温下 (1.6 K),  $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{F}_3$  和  $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{H}_4$  跃迁形成强而锐的线状谱; 其中,  $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{F}_3$  跃迁主要产生 679.1 nm、679.8 nm、681.0 nm 和 682.0 nm 谱线,  $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{H}_4$  跃迁主要产生 779.3 nm、784.1 nm 和 793.1 nm 谱线。但在室温下 (300 K),  $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{F}_3$  和  $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{H}_4$  跃迁形成带状谱, 不仅原有的谱线展宽并发生重叠, 而且还出现了 690.0 nm、695.0 nm、702.0 nm、765.0 nm、798.0 nm、804.0 nm 等新的吸收峰。

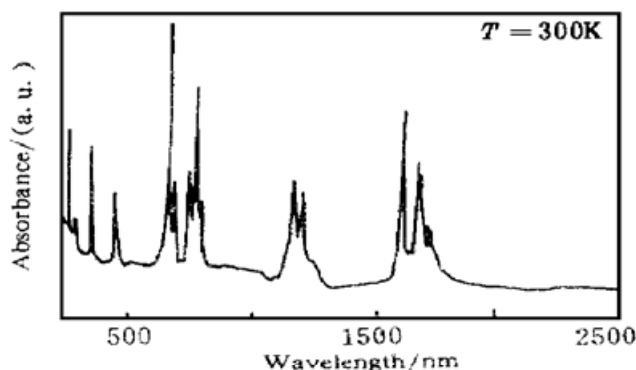


Fig. 1 Absorption spectrum of Tm:YAG crystal at 300 K

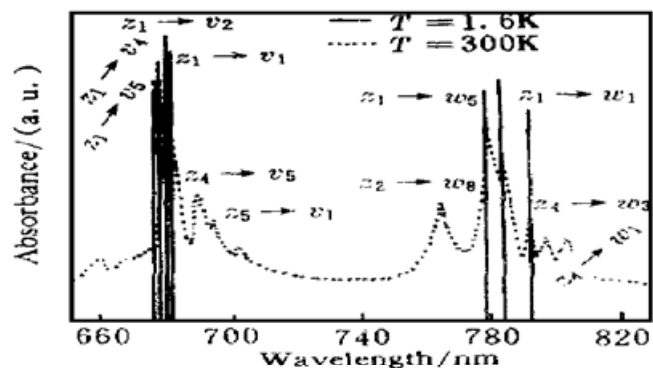


Fig. 2  $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{F}_3$  and  $\dot{H}_6 \rightarrow \dot{H}_4$  absorption spectra at different temperature

## 2.2 不同温度下的荧光光谱

将 Tm:YAG 晶体置于液氦循环制冷机中 (热力学温度从 10 K 到室温连续可调), 用 454.5 nm 连续 Ar 离子激光激发, 用 Nicolet-800 型傅里叶变换红外光谱仪 (探测器为液氮制

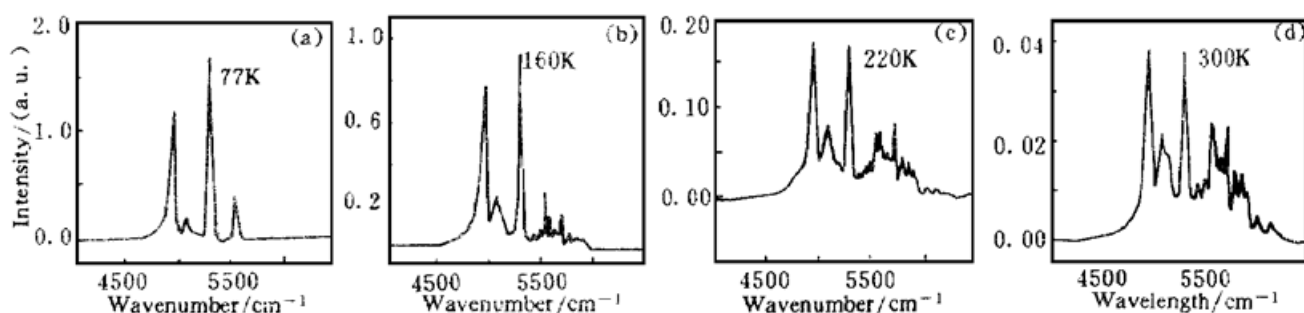


Fig. 3 Fluorescence spectra of Tm:YAG crystal at different temperature

冷的 InSb, 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) 测量了不同温度下的荧光光谱, 结果示于图 3。测量结果表明: Tm:YAG 晶体的荧光谱主要分布在 1600~2100 nm 范围, 其中位于 1883.0 nm 和 2013.0 nm 波长上的两荧光峰最强; 温度升高, 荧光谱加宽, 谱带“重心”向短波长移动。

## 2.3 不同温度下的荧光寿命

将 Tm:YAG 晶体置于控温精度为  $\pm 2 \text{ K}$  的高温炉中, 改用 785 nm 脉冲钛宝石激光激发, 用 InAs 探测器和示波

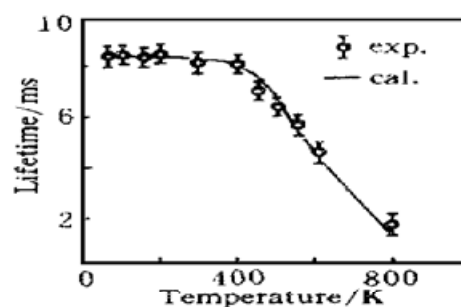


Fig. 4 Fluorescence lifetime of  $\dot{F}_4$  state as a function of temperature

器测量了不同温度下  $\text{Tm} \cdot \text{YAG}$  晶体的荧光寿命, 结果示于图 4。可以看出, 随着温度不断升高, 荧光寿命逐渐变短, 特别是当热力学温度超过 400 K 时, 荧光寿命随温度升高迅速缩短, 出现了在  $\text{Nd} \cdot \text{YAG}$  晶体中不曾发现的荧光温度淬灭现象。

### 3 分析与讨论

以上实验结果表明, 温度是影响  $\text{Tm} \cdot \text{YAG}$  晶体光谱特性的重要因素。温度升高不仅引起  $\text{Tm} \cdot \text{YAG}$  晶体吸收光谱和荧光光谱的变化, 而且引起荧光淬灭现象的发生。

图 5 是  $\text{Tm} \cdot \text{YAG}$  晶体的部分能级图。根据理论计算, 在 1.6 K 低温下, 基态  $\text{Tm}^{3+}$  离子约有 80% 占据最低斯塔克能级  $z_1$ , 多重态  ${}^3F_3 \rightarrow {}^3F_4$  和  ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$  之间的能量跃迁主要发生在  $z_1$  与  $v_1$ 、 $v_2$ 、 $v_4$ 、 $v_5$  和  $w_1$ 、 $w_3$ 、 $w_5$  各斯塔克能级之间, 所以在 680 nm 和 780 nm 附近分别产生四个和三个强而窄的吸收谱线(图 2)。随着温度不断升高, 特别是当温度达到 300 K 时, 处于  $z_2$ 、 $z_3$ 、 $z_4$  和  $z_5$  等较高斯塔克能级的基态  $\text{Tm}^{3+}$  离子数显著增加, 通过这些斯塔克能级向  ${}^3F_3$  和  ${}^3H_4$  各斯塔克能级跃迁的粒子数增加, 690.0 nm、695.0 nm、702.0 nm、765.0 nm、798.0 nm 和 804.0 nm 等新的吸收谱线随之产生, 原有的吸收谱线减弱。当各个谱线的线宽大于相邻谱线的间距时, 谱线发生部分重叠, 从而呈带状分布。引起  $\text{Tm} \cdot \text{YAG}$  晶体吸收谱线随温度升高而加宽的主要原因可能是声子加宽。在热平衡条件下, 晶体中的每个点阵离子都在其平衡位置附近作快速热振动, 其频率可达  $10^{12}$  Hz 或更高。由于热振动是周期性的, 它们对能级的影响不是静态的。即不是使能级产生一个静位移, 而是以极快的速度来回移动, 以非常短的时间(比原子中可能发生的任何过程都短), 在整个热调制宽度范围内, 激活中心谐振频率的热位移就取遍各种可能值。在有频率处于热调制宽度范围内的外加信号情况下, 所有激活离子都能等机会地同信号发生作用, 从而使吸收谱线得以加宽。温度越高, 热振动的幅度越大, 声子加宽越大。

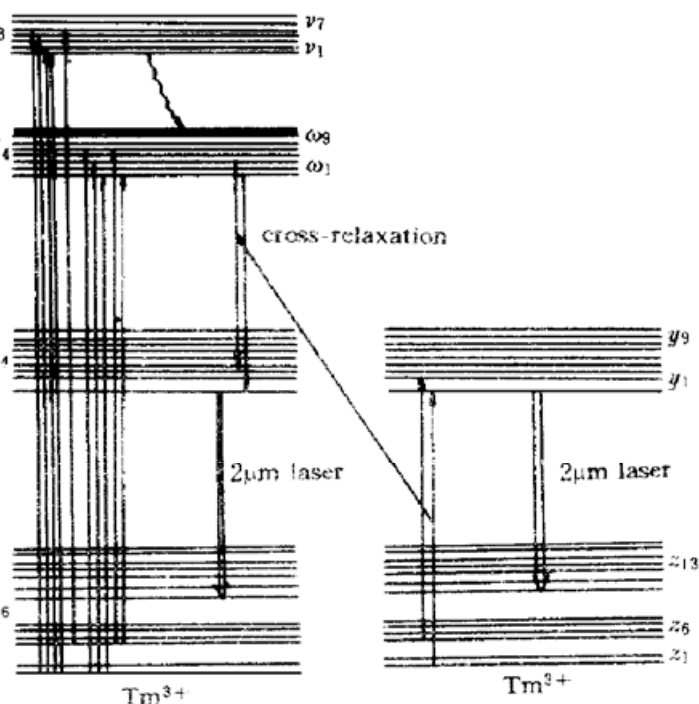


Fig. 5 Energy level diagram of  $\text{Tm} \cdot \text{YAG}$  crystal

$\text{Tm} \cdot \text{YAG}$  晶体的荧光谱是由多重态  ${}^3F_4$  向基态  ${}^3H_6$  跃迁产生的。由于同一个多重态斯塔克能级间的无辐射弛豫速率比相邻多重态之间的任何跃迁速率大 3~6 个数量级<sup>[1]</sup>, 因此在荧光发射过程中, 多重态  ${}^3F_4$  各斯塔克能级上的粒子数仍遵守玻耳兹曼分布。通过理论计算可知, 在热力学温度为 77 K 时, 处于  ${}^3F_4$  态的  $\text{Tm}^{3+}$  离子约 95% 占据最低斯塔克能级  $y_1$  ( $5556 \text{ cm}^{-1}$ ), 荧光主要通过  ${}^3F_4$  的最低斯塔克能级  $y_1$  向基态  ${}^3H_6$  各斯塔克能级跃迁产生, 较强发射峰的终态能级分别位于  $z_3$  ( $220 \text{ cm}^{-1}$ )、 $z_4$  ( $241 \text{ cm}^{-1}$ )、 $z_5$  ( $247 \text{ cm}^{-1}$ )、 $z_7$  ( $588 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $z_8$  ( $610 \text{ cm}^{-1}$ ) 子能级上。但当热力学温度达到 300 K 时, 处于  $y_1$  子能级的  $\text{Tm}^{3+}$  离子数由 77 K 时的

95% 下降到 46%，更多的  $\tilde{F}_4$  态  $Tm^{3+}$  离子通过  $y_2$  ( $5736\text{ cm}^{-1}$ )、 $y_3$  ( $5832\text{ cm}^{-1}$ ) 等较高斯塔克能级向基态  $\tilde{H}_6$  发生辐射跃迁，从而使荧光谱向短波长方向扩展，谱带“重心”向短波长移动。同样，由于谱线的加宽，使相邻荧光谱线发生部分重叠，并逐渐呈准连续带状分布。引起  $Tm \cdot YAG$  晶体荧光谱随温度升高而加宽的主要原因除声子加宽外，还有偶极子加宽。

$Tm \cdot YAG$  晶体的荧光寿命取决于多重态  $\tilde{F}_4$  向基态  $\tilde{H}_6$  发生跃迁的速率，即<sup>[7]</sup>

$$\frac{1}{\tau} = A_r + W_{nr} \quad (1)$$

式中  $A_r$  为自发辐射跃迁速率，其值为  $90\text{ s}^{-1}$ <sup>[6]</sup>， $W_{nr}$  为无辐射跃迁速率。引起  $Tm \cdot YAG$  晶体发生荧光温度淬灭现象的主要原因可能是无辐射跃迁速率、特别是受激无辐射跃迁速率随温度升高而增加。根据文献[8, 9]，晶体中激活离子的自发无辐射跃迁速率  $W_0$  与能级间距呈指数关系。能级间距越大， $W_0$  越小。 $Tm \cdot YAG$  晶体多重态  $\tilde{F}_4$  最低斯塔克能级与基态  $\tilde{H}_6$  最高斯塔克能级间的距离约  $4800\text{ cm}^{-1}$ ，由文献[7]可知自发无辐射跃迁速率约  $20\text{ s}^{-1}$ 。假定  $\tilde{F}_4 \rightarrow \tilde{H}_6$  之间的无辐射跃迁是以发射多个相同频率声子的形式实现的，则由

$$W(T) = W_0(1 + \bar{n})^p \quad (2)$$

可求得无辐射跃迁速率  $W_{nr}$  随温度的变化关系如图 6 所示。式中  $\bar{n} = [\exp(h\omega/kT) - 1]^{-1}$  为统计平均声子数， $p$  为与能隙相应的声子数， $W_0$  为自发无辐射跃迁速率。与实验得到的数据相比较可以发现：频率在  $690\text{ cm}^{-1}$  附近的声子对  $Tm \cdot YAG$  晶体  $\tilde{F}_4 \rightarrow \tilde{H}_6$  能级间的无辐射跃迁起主要作用。将(2)式代入(1)式，并取声子频率为  $690\text{ cm}^{-1}$ ，计算了  $Tm \cdot YAG$  晶体荧光寿命随温度的变化关系，结果示于图 4。

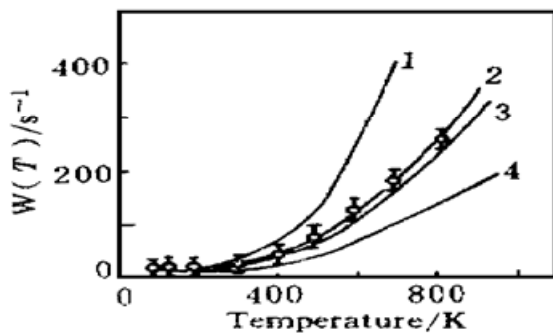


Fig. 6 Rate of non-radiative transition between  $\tilde{F}_4$  and  $\tilde{H}_6$  as a function of temperature and phonon energy: 1:  $E = 600\text{ cm}^{-1}$ ; 2:  $E = 690\text{ cm}^{-1}$ ; 3:  $E = 700\text{ cm}^{-1}$ ; 4:  $E = 800\text{ cm}^{-1}$

理论与实验的一致性表明，正是由于无辐射跃迁速率随温度升高而增加引起了  $Tm \cdot YAG$  晶体荧光的温度淬灭。无辐射跃迁速率越大，荧光发射效率越低，荧光强度越弱。 $Nd \cdot YAG$  晶体中之所以没有发现荧光的温度淬灭现象，主要是因为  $Nd \cdot YAG$  晶体中  $\tilde{F}_{3/2} \rightarrow \tilde{I}_{11/2}$  辐射跃迁速率很大(约  $4200\text{ s}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>，温度升高引起的受

激无辐射跃迁速率的增加相对很小，从而使荧光寿命在很宽的温度范围内基本保持不变。

$Tm \cdot YAG$  晶体光谱及荧光寿命随温度的变化对晶体的激光性能影响很大。一方面， $Tm \cdot YAG$  荧光谱随温度升高而加宽为实现波长可调谐激光提供了可能。另一方面，由于激光二极管泵浦  $Tm \cdot YAG$  激光主要在  $y_1$  与  $z_7$  或  $z_8$  能级间形成，而从图 3 可知， $Tm \cdot YAG$  荧光谱线随温度升高而加宽又必然引起激光振荡波长  $2012.9\text{ nm}$  ( $4968\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $2021.8\text{ nm}$  ( $4946\text{ cm}^{-1}$ ) 上荧光强度的下降，即激光波长上的荧光分支系数下降，这将造成激光阈值的升高和激光效率的下降。特别是当热力学温度接近  $400\text{ K}$  时，由图 4 可知，荧光淬灭现象发生，这对激光发射是极为不利的。另外， $Tm \cdot YAG$  晶体光谱随温度的变化还能引起激光振荡波长的跃变。由图 3 可知，在  $2\text{ }\mu\text{m}$  附近， $Tm \cdot YAG$  晶体有两个较强的发射峰，中心波长分别位于  $1883.0\text{ nm}$  ( $5309\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $2013.0\text{ nm}$  ( $4968\text{ cm}^{-1}$ )，前者对应  $y_1$  向  $z_3$ 、 $z_4$  和  $z_5$  各斯塔克能级的跃迁，后者对应  $y_1$  向  $z_7$  和  $z_8$  的跃迁，二者具有近似相同的发射截面。但由于室温下处于  $z_3$ 、 $z_4$  和  $z_5$  各斯塔克能级上的粒子数远远多于  $z_7$  和  $z_8$  能级上的粒子数，激光阈值较高，所以

目前已实现的  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  激光主要在  $y_1$  与  $z_7$  或  $z_8$  能级间形成。由于  $y_1 \rightarrow z_8$  跃迁截面略小于  $y_1 \rightarrow z_7$  跃迁截面, 温度较低时, 终态能级位于  $z_7$  的激光发射具有更低的阈值, 激光首先在  $y_1$  与  $z_7$  能级间形成, 激光波长 2013.0 nm。随着温度升高,  $z_7$  能级上的热粒子数不断增加, 激光波长上的再吸收损耗增加, 激光阈值相应增大, 当这一阈值增大到与  $y_1 \rightarrow z_8$  激光发射具有相等的阈值时, 激光开始在  $y_1$  与  $z_8$  能级间形成, 即激光波长由 2013.0 nm 向 2022.0 nm 发生了跃变。根据准三能级系统速率方程<sup>[11]</sup>进行推导可得  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  激光两种振荡波长上的等阈值条件为:

$$\frac{T + L + 2f_{588}Nl\sigma_{588}}{\sigma_{588}(f_{5556} + f_{588})} = \frac{L + T + 2f_{610}Nl\sigma_{610}}{\sigma_{610}(f_{5556} + f_{610})} \quad (3)$$

式中  $L$  为谐振腔衍射及散射损耗,  $T$  为输出镜透过率,  $N$  为激活离子浓度,  $l$  为介质长度,  $f_{5556}$ 、 $f_{588}$  和  $f_{610}$  分别为各对应斯塔克能级上的  $\text{Tm}^{3+}$  粒子数占各多重态总粒子数的比例,  $\sigma_{588}$  和  $\sigma_{610}$  分别为  $F_4$  最低斯塔克能级向  $588 \text{ cm}^{-1}$  和  $610 \text{ cm}^{-1}$  子能级跃迁的发射截面。对于给定的谐振腔结构 ( $T = 0.01$ ), 由 (3) 式算得发生振荡波长转化的热力学温度点约为 245 K。这一数值与文献[12]所报道的实验结果基本一致。

**结 论** 根据以上实验结果及讨论, 可以得出如下结论:

1) 温度是影响  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  晶体吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命的重要因素。温度升高不仅能引起  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  晶体吸收光谱和荧光光谱的加宽和新光谱线的产生, 而且能引起荧光淬灭现象的发生。引起  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  晶体发生荧光温度淬灭的主要原因是无辐射跃迁速率、特别是受激无辐射跃迁速率随温度升高而增加。

2)  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  晶体吸收光谱、荧光光谱及荧光寿命随温度的变化对晶体的激光性能影响很大。一方面, 温度升高引起的  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  晶体吸收光谱和荧光光谱的加宽为实施激光二极管泵浦和实现波长可调谐提供了方便。但另一方面, 温度升高引起的  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  荧光光谱的加宽和谱带向短波长方向的移动又必然引起激光振荡波长上荧光分支系数的下降, 温度升高引起的荧光淬灭又必然引起激光上能级寿命的急剧缩短, 这二者都将造成激光阈值的升高和激光效率的下降。

## 参 考 文 献

- [1] A. A. Kaminskii. *Laser Crystals — Their Physics and Properties*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1981
- [2] J. B. Gruber. Spectra and Energy levels of  $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . *Phys. Rev. (B)*, 1989, **40**(14): 9464~ 9478
- [3] R. C. Stoneman, L. Esterowits. Efficient broadly tunable, laser-pumped  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  and  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAGG}$  cw lasers. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(9): 486~ 488
- [4] P. J. Suni, S. W. Henderson. 1-mJ/pulse  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  laser pumped by a 3-W diode laser. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(11): 817~ 819
- [5] J. F. Pinto, L. Esterowits, G. H. Rosenblatt. Continuous-wave mode-locked  $2 \mu\text{m}$   $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  laser. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(10): 731~ 732
- [6] 李 成, 曹余惠, 刘福云.  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$  晶体的光谱及激光性能研究. *光学学报*, 1996, **8**(16): 1087~ 1091
- [7] B. Di Bartolo. *Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials*. New York: Plenum Press, 1987. 211~ 215
- [8] L. A. Riseberg, H. W. Moos. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. *Phys. Rev.*, 1968, **74**(2): 429~ 438
- [9] M. J. Weber. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate. *Phys. Rev. (B)*, 1973, **8**(1): 54~ 64

- [10] N. T. McDevitt. Infrared lattice spectra of rare-earth aluminum, gallium, and iron garnets. *J. Opt. Soc. Am.*, 1969, **59**(9) : 1240~ 1244
- [11] T. Y. Fan, R. L. Byer. Modeling and CW operation of quats-three-level 946 nm Nd :YAG laser. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1987, **QE-23**(5) : 605~ 612
- [12] T. S. Kubo, T. J. Kane. Diode-pumped lasers at five eye-safe wavelengths. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1992, **QE-28**(4) : 1033~ 1040

## Temperature Induced Spectral Lines Broadening and Fluorescence Quenching in Tm :YAG Crystals

Li Cheng      Huo Yujing      He Shufang

(Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Cao Yuhui

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

(Received 14 July 1997; revised 12 February 1998)

**Abstract** By measuring the absorption and fluorescence spectra and the fluorescence lifetime of  $^3F_4$  state of  $Tm^{3+}$  ions in Tm :YAG crystal at different temperature, the effects of temperature on the spectra and the lifetime of  $^3F_4$  state of Tm :YAG crystal have been investigated. When the temperature increased up to 400 K, temperature induced fluorescence quenching has been observed.

**Key words** Tm :YAG crystal, spectral lines broadening, fluorescence quenching.