文章编号: 0253-2239(2010)12-3627-04

Tm^{3+} :Sr₃La₂(BO₃)₄晶体的生长与光谱特性

周海芳1 王国富2*

(¹福州大学物理与信息工程学院微纳器件与太阳能电池研究所,福建福州 350002 ²中国科学院福建物质结构研究所,福建福州 350002

摘要 报道了掺 Tm³⁺离子 Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体的生长与光谱性能。根据吸收谱,应用 Judd-Ofelt (J-O)理论计算 了光谱参数,得到唯象参数 $\Omega_2 = 4.46 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 3.18 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_6 = 1.88 \times 10^{-20}$ cm²。采用倒易法,根 据吸收截面计算了 Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体³F₄→³H₆ 跃迁 1.82 µm 处的发射截面为 0.694×10⁻²⁰ cm²,并讨论了该晶 体在近红外波段的增益截面与粒子数反转率间的关系。研究结果表明,Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体有较大的发射截面和较 宽的调谐范围,是一种潜在的近红外波段激光材料。

关键词 光谱分析;晶体生长;激光晶体

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103012.3627

Growth and Spectroscopic Properties of Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ Crystal

Zhou Haifang¹ Wang Guofu²

¹ Institute of Micro-Nano Devices and Solar Cells, College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China ² Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences,

Fuzhou, Fujian 350002, China

Abstract The growth and spectroscopic properties of Tm^{3+} : $Sr_3 La_2 (BO_3)_4$ crystal are reported. Based on Judd-Ofelt theory, the intensity parameters are calculated to be $\Omega_2 = 4.46 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 3.18 \times 10^{-20}$ cm², and $\Omega_6 = 1.88 \times 10^{-20}$ cm² according to the absorption spectrum. The emission cross section for the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition are estimated to be 0.694×10^{-20} cm² at 1.82μ m by the reciprocity method according to the absorption cross section, and the relation between gain cross section and the population inversion rate for the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ transition is discussed. Compared with the other Tm^{3+} -doped materials, $Sr_3 La_2 (BO_3)_4$ crystal has a larger emission cross section and wider tuning range. Therefore, $Sr_3 La_2 (BO_3)_4$ crystal may be a potential tunable near-infrared laser crystal. Key words spectrographic analysis; crystal growth; laser crystal

1 引 言

稀土离子 Tm^{3+} 的³ $F_4 \rightarrow {}^{3}H_6$ 能级跃迁能够辐射 出波长为 1.9 μ m 的光,此波段的光源可被广泛应用 于激光医疗、红外雷达、遥感、光通信和红外传感器检 测等领域,其重要的应用前景引起广泛的关注并已逐 渐成为研究热点^[1,2]。在军事上,1.9 μ m 波段的激光 对大气和烟雾的穿透能力强,可用于激光测距和激光 雷达等应用中,又由于其对人眼安全而对组织穿透深 度浅,并且可以通过光纤传输,因此在医学领域也有 着重要的应用。探索性能优良的激光基质材料是研 究工作者的努力目标之一,为此许多 Tm^{3+} 离子掺杂 的各种晶体与玻璃的光谱和激光性能的研究受到人 们重视^[3,4]。在掺 Tm^{3+} 材料的研究中,为数不多的 如 Tm^{3+} :YAG, Tm^{3+} :KLu(WO₄)₂, Tm^{3+} :YAIO₃和 Tm^{3+} :BaY₂F₈等晶体中,已实现了激光二极管(LD) 抽运的 1.9 μ m 波长激光输出^[1,5~7],其他许多掺

收稿日期: 2010-03-04; 收到修改稿日期: 2010-04-23

基金项目: 国家自然科学基金(60778035)和福建省教育厅 A 类科技计划项目(JA09010)资助课题。

作者简介:周海芳(1972—),女,博士,讲师,主要从事激光晶体和电子材料等方面的研究。E-mail: zhhafa@163.com

^{*}通信联系人。E-mai: wgf@fjirsm.ac.cn

分子式为 $M_3 \operatorname{Re}_2 (\operatorname{BO}_3)_4 (\operatorname{M}=\operatorname{Ca}, \operatorname{Sr}, \operatorname{Ba}; \operatorname{Re}=$ Y, La,Gd)的硼酸盐体系是一种新型硼酸盐体系,其 中掺稀土离子的 $\operatorname{Sr}_3 \operatorname{Re}_2 (\operatorname{BO}_3)_4$ 系列晶体已被研究, 并显示了良好的光谱性能与激光性能^[8], $\operatorname{Sr}_3 \operatorname{La}_2$ (BO_3)₄ 晶体是此类硼酸盐化合物中的一种,具有良 好的机械性能和物理化学性能,该晶体属于正交晶 系,空间点群为 pc21n,单胞参数:a=0.878 nm, b=1.654 nm, c=0.742 nm, 单胞体积 $V=1.0775 \times$ 10^{-27} m³,单胞所包含的分子数 Z=4,密度为 D=4.78 g/cm^{3[9]}。为了进一步探索新型的掺 Tm³⁺的激 光晶体,本文报道了掺 Tm³⁺的 $\operatorname{Sr}_3 \operatorname{La}_2 (\operatorname{BO}_3)_4$ 晶体生 长和光谱性能。

2 实 验

Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体在 1337 ℃同成分熔化,故 可采用提拉法生长。生长原料采用质量分数为 99.99%的 Tm₂O₃ 与 La₂O₃以及化学纯级的 SrCO₃ 与 H₃BO₃,原料按照如下的化学反应式称量:

 $3SrCO_3 + 0.98La_2O_3 + 0.02Tm_2O_3 + 4H_3BO_3 =$ $Sr_{3}Tm_{0.04}La_{1.96}(BO_{3})_{4} + 3CO_{2} \uparrow + 6H_{2}O \uparrow$, (1) 由于烧结过程与晶体生长过程中 H₃BO₃ 容易挥发, 所以在原料中通常需要加入过量质量分数为3%的 H₃BO₃,用于补偿烧结过程与晶体生长过程中的损 耗。将掺原子数分数为 2% Tm³⁺的 Sr₃La₂(BO₃)₄ 原料经多次研磨、压片、固相烧结后放入 Φ 65 mm× 40 mm 的铱金埚中,置入氮气保护中频感应的单晶 提拉炉内。原料熔化后在高于熔点温度 50 ℃左右 恒温2h后,放下籽晶,在合适的温度下以0.7 mm/h 提拉速度,15 r/min 转速的生长工艺参数生长晶体。 整个晶体生长过程通过收颈、扩肩、等径、收尾四个步 骤后,晶体拉离液面。为了避免由于热应力引起的晶 体开裂,所生长的晶体需要在炉子内以 20 ℃/h 的降 温速率缓慢退火至室温。结果得到了尺寸为 Φ 25 mm×30 mm 透明的Tm³⁺: Sr₃La₂ (BO₃)₄ 晶体, 如图1所示。

采用 X 射线粉末衍射(XRD)方法对所生长的 晶体进行物相分析,试样的 XRD 采用 DMAX2500 型粉末衍射仪,CuK α 辐射(λ =0.154056 nm),物相 分析结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,晶体的粉 末衍射峰的位置和相对强度和标准卡片上(如图 2 中插图所示)的纯 Sr₃La₂(BO₃)₄ 吻合,确认了所生 长的晶体为 Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体。







图 2 Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体的粉末衍射图 Fig. 2 XRD patterns of Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ crystal

3 结果与讨论

从 Tm^{3+} : $Sr_3 La_2$ (BO₃)₄ 晶体的中部切出 10 mm×6.0 mm×1.0 mm高质量样品,双面磨平 抛光后进行吸收光谱的测量。常温下吸收光谱的测 量在 Perkin Elmer UV-vis-NIR (Lambda-900)型分 光光度计上进行,测试波长范围为 200~2000 nm。 用电感耦合等离子光谱分析法测定 $Sr_3 La_2$ (BO₃)₄ 晶体中 Tm^{3+} 离子的质量分数为 0.90%,即晶体中 Tm^{3+} 离子的浓度为 0.665×10²⁰ cm⁻³。图 3 为常 温下 Tm^{3+} : $Sr_3 La_2$ (BO₃)₄ 晶体的吸收光谱,从图 3



图 3 Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体的常温吸收谱 Fig. 3 Absorption spectrum of Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ crystal at room temperature

中可看出,该晶体的吸收边为 250 nm,在 1691, 1212,791,690,466 和 360 nm 处都有很强的吸收 峰,这些吸收峰是由于 Tm^{3+} 的 4f→4f 能级跃迁引 起的,其所对应的从基态³H₆ 到激发态的所有吸收 带都标注在图上。

Judd-Ofelt (J-O)理论是研究激光材料光谱特性的有力工具,根据此理论利用吸收谱可以得到晶体的线性谱线强度,辐射寿命与荧光分之比等光谱参数。应用 J-O 理论对 Sr₃La₂ (BO₃)₄ 晶体中Tm³⁺离子的光谱参数进行了计算,根据 J-O 理论,两个 J 簇能级之间的跃迁,其电偶极矩跃迁的理论线性谱线强度可表示为^[10,11]:

 $S_{cal}(J \rightarrow J') =$

 $\sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S,L)J || U^{(t)} || (S',L')J' \rangle|^2, \quad (2)$ 式中 S和S',L和L'以及J和J'分别为始态与终态

的总自旋量子数、总轨道角动量量子数和总角动量 量子数;U(t)为约化矩阵元,其值与掺杂离子与跃 迁能级有关,随基质的变化差异很小;Ω_t为唯象强 度参数,其取决于基质材料的配位特性。

从基态³H₆(J=6)到激发态J'电偶极转变的实验线性谱线强度可以用下式表示^[12]:

$$S_{\rm exp}(J \to J') = \frac{3hc\,(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \lambda_{\rm av} N_{\rm c}} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int K(\lambda) \,\mathrm{d}\lambda\,,$$
(3)

式中 λ_{av} 为吸收带的平均波长;n为折射率;c为光 速;e为电子的电量;h为普朗克常数; N_c 为Tm³⁺离 子在晶体中的浓度; $K(\lambda)$ 为吸收谱的吸收系数。每 个吸收带跃迁约化矩阵元 $U^{(i)}$ 的值可从文献[13]中 查得,若有两个或两个以上的吸收带重叠在一起, 则取相应矩阵元的总和。在约化矩阵元与实验线性 谱线强度基础上,利用最小二乘法可拟合出唯象强 度参数 Ω_t 。实验选取了6个只涉及电偶极跃迁的 吸收带对 Ω_t 进行拟合,计算得到的 S_{exp} 和 S_{cal} 值可 参阅文献[14],实验值与理论值的相对误差为 3.6%,此值在J-O 拟合的误差范围内,说明计算值 与实验值之间数据吻合得较好,数据可靠。最终拟 合的结果为 $\Omega_2 = 4.46 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 3.18 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_6 = 1.88 \times 10^{-20}$ cm²。

在³ F₄→³ H₆ 跃迁的近红外发射研究中,倒易法 (RM)是常采用的一种方法,与 Fuchtbauer-Ladenburg (F-L)法相比,采用 RM 计算发射截面 可避免荧光谱受自吸收的影响,只要已知吸收截面 $\sigma_{abs}(\lambda)$ 和多重态 Stark 能级分裂位置,就能得出发 射截面 $\sigma_{em}(\lambda)$ 。吸收截面与发射截面间的关系为^[15]

$$\sigma_{\rm em}(\lambda) = \sigma_{\rm abs}(\lambda) \frac{Z_{\rm l}}{Z_{\rm u}} \exp\left(\frac{E_{\rm ZL} - hc/\lambda}{k_{\rm B}T}\right), \quad (4)$$

式中 $\sigma_{abs} = K(\lambda)/N_c$; k_B 为玻耳兹曼常数; Z_u 和 Z_l 分 别为高低能级组对应的配分函数; E_{ZL} 为高低能级组 最低子能级的能量差, E_{ZL} 可由 Tm^{3+} 最高吸收峰的位 置来决定。由于缺少低温发射谱,不能获得 Tm^{3+} : Sr₃La₂(BO₃)₄晶体 Tm^{3+} 离子精确的能级分布图,参 考 Tm^{3+} :Li₆Gd(BO₃)₃^[16]与 Tm^{3+} :La₂Be₂O₅^[17]晶 体,估算 Z_l/Z_u 和 E_{ZL} 的值分别为1.20和5714 cm⁻¹。 由 RM 计算所得的发射截面如图 4 所示,从图 4 中可 看出,最大的发射截面位于 1.82 μ m 处,其值为 0.694×10⁻²⁰ cm²。与其它掺 Tm^{3+} 的激光晶体的发 射截面,如Tm:LiYF₄为 0.33×10⁻²⁰ cm^{2[17]},Tm: CaF₂为 0.39×10⁻²⁰ cm^{2[18]}相比, Tm^{3+} :Sr₃La₂(BO₃)₄ 有较大的发射截面,因此 Tm^{3+} :Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体 也许可成为近红外波段一种潜在的激光材料。



- 图 4 Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄晶体³H₆→³F₄ 跃迁的吸收 截面和³F₄→³H₆ 跃迁的模拟发射截面
- Fig. 4 Absorption cross section and derived emission cross section curves due to the ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}F_{4}$ and ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ transition of Tm^{3+} : $Sr_{3}La_{2}$ (BO₃)₄ crystal, respectively

激光增益截面是衡量激光性能的重要参数之 一,根据 Tm³⁺在近红外波段的吸收截面和发射截 面,可通过下面的公式计算激光增益截面^[15]:

$$\sigma_{\text{gain}} = P \sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1 - P) \sigma_{\text{abs}}(\lambda), \qquad (5)$$

式中 P 为粒子数反转率, $\sigma_{em}(\lambda)$ 和 $\sigma_{abs}(\lambda)$ 分别是发射 截面和吸收截面,在不同 P(P = 0, 0.1, 0.2, ..., 1) 值 下计算得到的增益截面 $\sigma_{gain}(\lambda)$ 值如图 5 所示。当 P 值 超过 0.3 时,增益在 1.82~1.94 μ m 光谱范围,并且 随着 P 值的增大,调谐范围变宽,增益截面值变大。 当 P = 0.6 时,调谐范围范围扩展到 1.71~ 1.94 μ m,此时最大的 $\sigma_{gain}(\lambda)$ 值出现在1.835 μ m处 的 0.35×10^{-20} cm²。若在此波长处进行激光实验, 有望得到激光放大输出。





4 结 论

采用提拉法生长得到尺寸为 $Φ25 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 质量优良的 Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体,XRD 结果 确认了所生长的晶体属于 Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶 体。应用 J-O 理论计算出该晶体唯象强度参数分别 为 $Ω_2 = 4.46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $Ω_4 = 3.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $Ω_6 = 1.88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。光谱研究中采用 RM 计算 出近红外波段 1.82 µm 处的发射截面为 0.694 × 10^{-20} cm^2 。研究了 Tm³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体的增 益截面与粒子数反转率的关系,表明激光调谐的范 围为 1.71~1.94 µm。研究结果表明,Tm³⁺: Sr₃La₂(BO₃)₄ 晶体可能成为一种潜在的近红外波 段激光晶体材料。

参考文献

- 1 G. Galzerano, F. Cornacchia, D. Parisiet~al.. Widely tunable 1. 94- μm Tm : BaY₂F₈ laser [J]. Opt. Lett., 2005, **30** (8): 854~856
- 2 V. Petrov, F. Guell, J. Massons *et al.*. Efficient tunable laser operation of Tm: KGd(WO₄)₂ in the continuous-wave regime at room temperature [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 2004, 40(9): 1244~1251
- 3 Lin Qiongfei, Xia Haiping, Wang Jinhao et al.. Spectral properties of Tm³⁺-doped SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-AlF₃ glasses [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(2): 305~310 林琼斐, 夏海平, 王金浩等. Tm³⁺掺杂 SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-AlF₃
 - 林塀雯, 复海平, 王金浩等. Tm³⁺ 掺杂 SiO₂-Al₂O₃-PbF₂-AlF₃ 玻璃的光谱特性[J]. 光学学报, 2008, **28**(2): 305~310

- 4 Zhang Pengjun, Dai Shixun, Peng Bo et al.. Near- and midinfrared spectroscopic properties of Tm³⁺-doped Ge-Ga-S-CsI glasses[J]. Chinese J. Lasers, 2010, 37(2): 554~559
- 张鹏君,戴世勋,彭 波等. Tm³⁺离子掺杂 Ge-Ga-S-CsI 硫卤 玻璃近红外及中红外发光特性研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(2): 554~559
- 5 K. S. Lai, P. B. Phua, R. F. Wu *et al.*, 120-W continuouswave diode-pumped Tm : YAG laser [J]. *Opt. Lett.*, 2000, 25(21): 1591~1593
- 6 N. I. Borodin, P. V. Kryukov, A. V. Popov *et al.*. Diodepumed CW Tm³⁺ : YAlO₃ laser [J]. *Quant. Electron.*, 2005, **35**(6): 511~514
- 7 X. Mateos, V. Petrov, J. H. Liu *et al.*. Efficient 2-μm continuous-wave laser oscillation of Tm³⁺ : Klu (WO₄)₂ [J]. *IEEE. J. Quant. Electron.*, 2006, 42(10): 1008~1015
- 8 J. G. Pan, Z. B. Lin, Z. S. Hu *et al.*. Crystal growth and spectral properties of Yb^{3+} : Sr₃La₂ (BO₃)₄ crystal[J]. Opt. Mater., 2006, **28**(3): 250~254
- 9 G. K. Abdullaev, K. S. Mamedov, S. T. Amirov. Crystal structure of La₂Sr₃(BO₃)₄[J]. *Kristallografiga*, 1973, 18(N): 1075~1077
- 10 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. Phys. Rev., 1962, 127(3): 750~761
- 11 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. J. Chem. Phys., 1962, 37(3): 511~520
- 12 W. F. Krupke. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF₃ single crystals [J]. *Phys. Rev.*, 1966, **145**(1): 325 \sim 337
- 13 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and $Tm^{3+}[J]$. J. Chem. Phys., 1968, **49**(10): 4424~4442
- 14 Zhou Haifang. Growth and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions-Doped Sr₃Ln₂ (BO₃)₄ (Ln = La, Y) Crystals [D]. PhD Thesis, Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, 2009
 周海芳. 掺稀土离子 Sr₃Ln₂ (BO₃)₄ (Ln = La, Y) 晶体的生长与 光谱性能的研究[D]. 中国科学院研究生院博士论文, 2009
- 15 F. Güell, Gavaldà Jna, R. Solé R et al., 1, 48 and 1, 84 μm thulium emissions in monoclinic KGd(WO₄)₂ single crystals [J].
 J. Appl. Phys., 2004, 95(3): 919~923
- 16 X. H. Ma, J. F. Li, Z. J. Zhu *et al.*. Thermal and optical properties of Tm³⁺: Li₆Gd(BO₃)₃ crystal: a potential candidate for 1. 83 μm lasers [J]. *J. Luminesc.*, 2008, **128** (10): 1660~1664
- 17 S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith *et al.*. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺ [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1992, **28** (11): 2619~2630
- 18 S. Bigotta, A. Toncelli, M. Tonelli *et al.*. Spectroscopy and energy transfer parameters of Tm³⁺- and Ho³⁺-doped Ba₂NaNb₅O₁₅ single crystals [J]. Opt. Mater., 2007, **30**(1): 129~131