

文章编号: 1002-2082(2007)03-0371-05

Nd : KY(WO₄)₂ 和 Nd : KG(WO₄)₂ 晶体吸收光谱性能分析

郭丽花¹, 杨文琴², 冯尚源²

(1. 福建师范大学 物理与光电信息科技学院, 福州 350007; 2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福州 350007)

摘要: 通过研究分析钨酸盐晶体 Nd : KY(WO₄)₂ 和 Nd : KG(WO₄)₂ 在室温下的吸收光谱, 发现这2种晶体具有作为激光晶体的优良特性。根据Judd-Ofelt理论和测试所得的吸收光谱及数据, 用VC++编程计算出晶体的谱线强度、振子强度、吸收截面等, 拟合得Nd³⁺离子的3个晶场调节参数Ω_λ(λ=2, 4, 6)的值, 并从理论上计算了自发跃迁几率、能级寿命、荧光分支比和积分发射截面。从计算得出的荧光分支比β可以看出, Nd : KY(WO₄)₂(β_{1060nm}=0.438 0)和Nd : KG(WO₄)₂(β_{1060nm}=0.461 8)晶体荧光分支比都较大, 计算了该晶体的X=Ω₄/Ω₆, 并将其X值与其他晶体的X值加以比较, Nd : KY(WO₄)₂ 和 Nd : KG(WO₄)₂ 均易于实现1.06 μm激光输出, 适合作为LD泵浦的钨酸盐晶体激光器。

关键词: Nd : KY(WO₄)₂ 晶体; Nd : KG(WO₄)₂ 晶体; 吸收光谱; Judd-Ofelt 理论; 光谱参数

中图分类号: O433.4-34

文献标志码: A

Absorption spectrum analysis of Nd : KY(WO₄)₂ and Nd : KG(WO₄)₂ crystals

GUO Li-hua¹, YANG Wen-qin², FENG Shang-yuan²

(1. College of Physics and Opto-electronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Nd : KY(WO₄)₂ and Nd : KG(WO₄)₂ crystals are proved to be good laser crystals through the analysis of their absorption spectrum at room temperature. According to the absorption spectrum and data derived from Judd-Ofelt theory as well as measured absorption and data obtained from the test, VC++ program was used to calculate the intensity of spectral line, oscillator strength and absorption cross-section of the crystals. Then the values of three crystal-field adjusting parameters Ω_λ(λ=2, 4, 6) of Nd³⁺ ion were obtained by fitting calculation. The spontaneous transition probability, energy level lifetime, fluorescence branch ratio and integrated emission cross-section were calculated theoretically. The calculated fluorescence branch ratio β indicates that the fluorescence branch ratios of both Nd : KY(WO₄)₂(β_{1060nm}=0.438 0) and Nd : KG(WO₄)₂(β_{1060nm}=0.461 8) crystals are large. At last, X=Ω₄/Ω₆ of Nd : KY(WO₄)₂ and Nd : KG(WO₄)₂ crystals were calculated and compared with those of other laser crystals. It is concluded that Nd : KY(WO₄)₂ and Nd : KG(WO₄)₂ crystals can produce 1 060 nm laser.

Key words: Nd : KY(WO₄)₂ crystal; Nd : KG(WO₄)₂ crystal; absorption spectrum; J-O theory; spectral parameter

收稿日期: 2006-08-09; 修回日期: 2006-11-07

资助项目: 福建省教育厅资助项目(JA03181, JB05310)

作者简介: 郭丽花(1982—), 女, 广东韶关人, 福建师范大学物理与光电信息科技学院硕士研究生, 主要从事激光晶体材料性能研究。E-mail: guolihua7128@126.com

引言

激光的工作介质包括晶体、玻璃、气体、液体及自由电子等数百种之多^[1], 目前已经成功地制造了以晶体、玻璃、气体、液体及自由电子为工作介质的激光器。早在1972年前苏联著名的激光晶体学家卡明斯基(Kaminskii)就研究了钨酸盐晶体结构、物化性能、光谱和激光性能^[2]。研究表明该类晶体是典型的自激活发光材料^[2]。激光二极管泵浦固体激光器发射波长相当密集地分布在(0.31~3.0) μm 的广大范围内, 特别是 LD 泵浦掺 Yb³⁺ 和 Nd³⁺ 离子的 KGW 及 KYW 钨酸盐晶体激光器。目前就掺 Yb³⁺ 和 Nd³⁺ 的 KGW 晶体的研究和报道很多, 而 KYW 虽有研究, 但是少见报道。Nd : KY(WO₄)₂ 晶体本身的生长较 Nd : KG(WO₄)₂ 晶体难, 但随着各国对晶体生长方法的研究和技术的提高, 生长 Nd : KY(WO₄)₂ 晶体将不成为难题。本文就 Nd : KY(WO₄)₂ 晶体和 Nd : KG(WO₄)₂ 晶体的吸收光谱以及光谱参数进行研究比较。

1 实验

Nd : KY(WO₄)₂ 晶体和 Nd : KG(WO₄)₂ 晶体从中国科学院福建物质结构研究所获得。这2块晶体采用提拉法生长^[3], 成淡紫色, 无宏观缺陷。Nd : KY(WO₄)₂ 晶体垂直 b 轴切割抛光, 厚为 1.98 mm, 掺杂浓度为 4.57%, 折色率 $n = 2$ ^[3]。Nd : KG(WO₄)₂ 晶体也是沿 b 轴切割, 四面抛光, 掺杂浓度为 5%, 厚为 2.00 mm, 折色率为 $n = 1.98$ 。

用 PERKIN Lambda950 测试 2 块晶体室温下的紫外-可见-近红外吸收光谱, 从吸收光谱图可以看到在 808 nm (⁴I_{9/2} → ²H_{9/2}, ⁴F_{5/2} 之间的跃迁) 左右的吸收比较强, 这一波长正是已经商业化的 LD 激

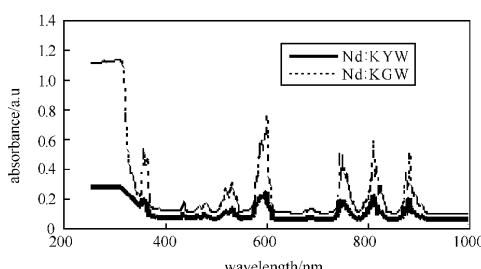


图 1 Nd³⁺ : KY(WO₄)₂ 和 Nd³⁺ : KGd(WO₄)₂ 晶体的室温吸收光谱

Fig. 1 Absorption Spectra of Nd³⁺ : KY(WO₄)₂ and Nd³⁺ : KGd(WO₄)₂ at room temperature

光器的输出波长, 有利于对激光晶体进行泵浦。同时可以看到 2 块晶体的吸收峰值几乎完全一样。

2 晶体光谱参数计算

Judd 和 Ofelt 由静态晶场引起相反宇称的组态混杂出发, 推导跃迁几率表达式, 并提出用拟合吸收光谱获得晶场调节参数 Ω_λ 的方法。至今, J-O 模型是能够在一定精度内定量计算稀土离子发光强度的唯一理论方法。根据 J-O 模型常用的理论公式^[4]及吸收光谱图, 计算出从基态跃迁到激发态的谱线强度 S 、振子强度 f , 均方根值 δ ; 由多元线性回归可拟合得出晶场调节参数 $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$ 的值。根据吸收谱, 有公式

$$\begin{aligned} |A\rangle &= |4f^N \Psi JM\rangle + \\ &\sum_{\Psi''} \frac{\langle \Psi'' | H_{er'}' | 4f^N \Psi JM | \Psi'' \rangle}{E(\Psi J) - E(\Psi'')} \\ |B\rangle &= |4f^N \Psi' J' M'\rangle + \\ &\sum_{\Psi''} \frac{\langle \Psi'' | H_{er'}' | 4f^N \Psi' J' M' \rangle | \Psi'' \rangle}{E(\Psi' J') - E(\Psi'')} \end{aligned}$$

从基态到激发态电偶极跃迁的振子强度 f_{ed} 可以写成下面形式:

$$\begin{aligned} f_{ed} &= \frac{8\pi mc\sigma}{h} \chi |\langle A | D_q^1 | B \rangle|^2 \\ \chi_{ed} &= \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \\ f &= \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3h(2J + 1)} \cdot \chi_{ed} \cdot S_{JJ'}^{ed} \end{aligned}$$

磁偶极:

$$\begin{aligned} f &= \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3h(2J + 1)} \cdot \chi_{md} \cdot S_{JJ'}^{md} \\ \chi_{md} &= n \\ S_{JJ'}^{md} &= \left(\frac{\eta}{2mc} \right)^2 |\langle f^N [\alpha SL] J \parallel L + 2S \parallel f^N [\alpha' S'L'] J' \rangle|^2 \end{aligned}$$

当 $J' = J - 1$ 时,

$$\begin{aligned} \langle f^N [\alpha SL] J \parallel L + 2S \parallel f^N [\alpha' S'L'] J - 1 \rangle &= \\ [(S + L + J + 1)(S + L + 1 - J)(J + S - L)(J + L - S)/4J]^{1/2} \end{aligned}$$

当 $J' = J$ 时,

$$\begin{aligned} \langle f^N [\alpha SL] J \parallel L + 2S \parallel f^N [\alpha' S'L'] J \rangle &= \\ g[J(J + 1)(2J + 1)]^{1/2} \\ g &= 1 + \left| \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \right| \end{aligned}$$

当 $J' = J + 1$ 时,

$$\begin{aligned} \langle f^N [\alpha SL] J \parallel L + 2S \parallel f^N [\alpha' S'L'] J + 1 \rangle &= \\ [(S + L + J + 2)(S + L - J)(J + S + L - 1)/4J]^{1/2} \end{aligned}$$

$$1 - L)(J + L + 1 - S)/4(J + 1)]^{1/2}$$

实验电偶极子强度:

$$f_{ex} = f_{ed} + f_{md}$$

实验电偶极子强度可利用吸收光谱求得。根据吸收谱,由公式

$$\int D(\lambda) d\lambda = 0.434 \cdot 3N\delta \cdot \frac{8\pi^3 e^2}{3ch(2J+1)\gamma_g} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \cdot S_{JJ'}$$

可得出 $S_{JJ'}$ 的实验值。式中: $\int D(\lambda) d\lambda$ 是吸收线的

积分光密度; δ 为吸收长度; γ_g 为谱线重心的波数

数值; N 为单位体积晶体内掺杂的 Nd³⁺ 离子数。

根据三参量 J-O 公式

$$\Omega_{JJ'}^{ed} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle f^{N^4} I_{9/2} \| U^{(\lambda)} \| f^N [a' S' L'] \rangle|$$

根据多元线性回归可拟合出 3 个 Ω_λ 参量和振子强度 $f_{JJ'}$ 。其中均方根差 δ 公式为

$$\delta = \left[\frac{\sum_{i=1}^I (f_{exp} - f_{cal})^2}{I - 3} \right]^{1/2}$$

表 1 Nd : KYW 晶体的吸收光谱参数

Table 1 Parameters of the absorption spectrum for Nd : KYW crystal

中心波长 λ/nm	实验谱线强度 $S_{exp}/\times 10^{-20}\text{cm}^2$	计算谱线强度 $S_{cal}/\times 10^{-20}\text{cm}^2$	实验振子强度 $f_{exp}/\times 10^{-6}$	计算振子强度 $f_{cal}/\times 10^{-6}$	吸收截面 σ	激发态
892	0.970 8	0.648 9	1.796 7	1.563 4	3.813 9	⁴ F _{3/2}
812	1.907 5	1.748 1	5.086 5	5.001 0	4.558 0	² H _{9/2} ⁴ F _{5/2}
748	1.639 5	1.517 8	4.745 9	3.761 5	4.220 0	⁴ F _{7/2} ⁴ S _{3/2}
684	0.076 5	0.079 8	0.242 0	0.145 3	2.776 8	⁴ F _{9/2}
624	0.054 0	0.054 6	0.187 4	0.174 7	4.116 4	² H _{11/2}
594	3.493 4	2.640 0	10.734 1	9.653 3	5.419 5	⁴ G _{5/2} ² G _{7/2}
526	1.195 9	0.860 4	4.922 8	3.443 1	4.001 6	⁴ G _{7/2} ⁴ G _{9/2} ² K _{13/2}
476	0.781 5	0.213 1	3.554 9	0.871 0	3.147 1	² G _{9/2} ⁴ G _{11/2} ² D _{3/2} ² K _{15/2}
435	0.224 6	0.198 7	1.118 0	0.439 0	3.070 7	² P _{1/2}
358	1.572 1	1.357 1	9.508 3	6.846 2	4.978 5	⁴ D _{1/2} ⁴ D _{3/2} ⁴ D _{5/2} ² I _{11/2}

$$\Omega_2 = 4.291 9 \times 10^{-20}\text{cm}^2$$

$$\Omega_4 = 3.213 8 \times 10^{-20}\text{cm}^2$$

$$\Omega_6 = 3.551 1 \times 10^{-20}\text{cm}^2$$

$$\delta = 5.145 \times 10^{-8}$$

表 2 Nd : KGW 晶体的吸收光谱参数

Table 2 Parameters of the absorption spectrum for Nd : KGW crystal

中心波长 λ/nm	实验谱线强度 $S_{exp}/\times 10^{-20}\text{cm}^2$	计算谱线强度 $S_{cal}/\times 10^{-20}\text{cm}^2$	实验振子强度 $f_{exp}/\times 10^{-6}$	计算振子强度 $f_{cal}/\times 10^{-6}$	吸收截面 σ	激发态
893	0.764 5	0.730 5	1.800 1	1.728 3	2.876 4	⁴ F _{3/2}
812	1.568 7	1.733 7	4.107 3	4.545 5	3.820 4	² H _{9/2} ⁴ F _{5/2}
748	1.332 0	1.473 0	3.699 4	2.125 7	3.552 3	⁴ F _{7/2} ⁴ S _{3/2}
684	0.080 4	0.141 4	0.271 1	0.225 4	1.919 2	⁴ F _{9/2}
624	0.068 7	0.078 4	0.246 5	0.231 3	2.437 8	² H _{11/2}
594	3.052 4	2.934 3	10.897 2	9.009 4	4.802 0	⁴ G _{5/2} ² G _{7/2}
526	1.073 1	0.960 9	4.400 1	2.986 3	3.018 4	⁴ G _{7/2} ⁴ G _{9/2} ² K _{13/2}
476	0.267 3	0.234 5	1.203 2	0.930 2	2.839 2	² G _{9/2} ⁴ G _{11/2} ² D _{3/2} ² K _{15/2}
435	0.065 5	0.099 3	0.345 2	0.247 4	1.930 5	² P _{1/2}
358	1.503 9	1.552 25	8.899 7	8.051 7	4.335 2	⁴ D _{1/2} ⁴ D _{3/2} ⁴ D _{5/2} ² I _{11/2}

$$\Omega_2 = 1.639 2 \times 10^{-20}\text{cm}^2$$

$$\Omega_4 = 2.712 1 \times 10^{-20}\text{cm}^2$$

$$\Omega_6 = 3.150 0 \times 10^{-20}\text{cm}^2$$

$$\delta = 7.145 \times 10^{-8}$$

Nd : KGW 晶体在 812 nm 处的吸收截面积要小于 Nd : KYW 晶体, 可见 Nd : KYW 晶体更适合

作为激光器中的增益介质。得出晶场调节参数, 由文献 [4] 中的公式计算 ⁴F_{3/2} → ⁴F_J ($J = 9/2, 11/2$,

13/2, 15/2)能级跃迁的辐射寿命、积分发射截面和荧光分支比,结果如表3和表4所示。

表3 Nd: KYW 晶体中 Nd³⁺ 离子由⁴F_{3/2}→⁴F_J 跃迁的发光参数

Table 3 Luminescence parameters of Nd³⁺ ion transited by ⁴F_{3/2}→⁴F_J in Nd: KYW crystal

波长 λ/nm	能级	跃迁谱线强度 /×10 ⁻²⁰ cm ²	自发跃迁几率/(A _{J,J'} /s ⁻¹)	荧光分支比 β	能级寿命 τ/×10 ⁻⁴ s	积分发射截面 σ
900	⁴ I _{9/2}	0.973 8	7 934.1	0.417 8	1.260 4	2.038 3
1 060	⁴ I _{11/2}	1.902 6	9 210.1	0.485 0	1.085 8	3.433 0
1 350	⁴ I _{13/2}	0.751 8	1 761.7	0.092 8	5.676 3	1.065 1
1 880	⁴ I _{15/2}	0.097 7	84.8	0.004 5	117.924 5	0.009 9

表4 Nd: KGW 晶体中 Nd³⁺ 离子由⁴F_{3/2}→⁴F_J 跃迁的发光参数

Table 4 Luminescence parameters of Nd³⁺ ion transited by ⁴F_{3/2}→⁴F_J in Nd: KGW crystal

波长 λ/nm	能级	跃迁谱线强度 /×10 ⁻²⁰ cm ²	自发跃迁几率/(A _{J,J'} /s ⁻¹)	荧光分支比 β	能级寿命 τ/×10 ⁻⁴ s	积分发射截面 σ
900	⁴ I _{9/2}	0.802 1	6 541.1	0.411 1	1.528 8	1.714 5
1 060	⁴ I _{11/2}	1.669 3	7 789.1	0.489 5	1.283 8	2.962 3
1 350	⁴ I _{13/2}	0.668 6	1 510.1	0.094 9	6.622 1	0.931 6
1 880	⁴ I _{15/2}	0.086 6	72.5	0.004 6	1.783 1	0.008 7

其中约化矩阵元 $|\langle ^4F_{3/2} \parallel U \parallel (S, L)J \rangle|^2$ 由文献[5]查得。从表3和表4 不难看出Nd: KYW 晶体880 nm 处的荧光分支比和积分发射截面都要较Nd: KGW 晶体的大。二级管泵浦由于自身的特点,对活性材料有明确要求: 使用激光水平高、寿命长的激活材料^[6]。从表3 和表4 看, Nd: KGW 晶体的 1 060 nm 的荧光寿命要大于 Nd: KYW 晶体,从而得出Nd: KGW 晶体比Nd: KYW 更适合作为激活材料的结论。

3 结果讨论

当 $X > 1$ 时, 900 nm 的荧光要比 1 060 nm 荧光强; 当 $X < 0.042$ 时, 输出 1 350 nm 的荧光强于 1 060 nm 荧光; 当 $0.042 < X < 1$ 时, 1 060 nm 荧光比其他波段的荧光都强,且满足 $R = \beta_{1060\text{nm}}/\beta_{1350\text{nm}} = 1.167X + 3.185^{[7]}$ 。

表5 掺 Nd³⁺ 离子激光晶体光谱性能特性比较

Table 5 Comparison of spectroscopic properties of some Nd³⁺-doped laser crystals

HOST	$R = \beta_{1060\text{nm}}/\beta_{1350\text{nm}}$	$X = \Omega_4/\Omega_6$
YAG	3.83	0.553
YVO	4.15	0.827
GGG	4.46	1.093
KYW	5.15	0.864
KGW	5.22	0.905

从表5可以看出,晶体 Nd³⁺: KY(WO₄)₂ 和 Nd³⁺: KGd(WO₄)₂ 的 1 060 nm 荧光输出比其他荧光强,经泵浦后较易输出 1 060 nm 激光,适宜用

作激光工作介质。

4 结束语

本文从 Nd³⁺: KY(WO₄)₂ 和 Nd³⁺: KGd(WO₄)₂ 晶体的室温吸收光谱分析了它们的光谱性质。根据J-O 理论可拟合出3个晶场调节参数 Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$)。从晶场调节参数可算出各能级谱线强度 S_{exp} , 理论谱线强度值 S_{cal} 与实验值 S_{exp} 符合得很好。无论是实验值 S_{exp} 还是理论谱线强度值 S_{cal} , 我们都可以看到在 810 nm 附近有很强的吸收峰和较宽的半峰宽,这是非常适合用商业化激光二极管来泵浦的。基于吸收光谱参数 Ω_λ , 从理论上可计算出 2 块晶体的 4 个荧光⁴F_{3/2}→⁴F_J ($J = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$) 分支比和能级寿命 τ , 发现 $\beta_{1060\text{nm}}$ 的荧光分支比最大,且能级寿命较长,说明较易实现 1 060 nm 激光输出。同时从计算结果发现, Nd: KGW 晶体的 1 060 nm 的荧光寿命要大于 Nd: KYW 晶体,从而 Nd: KGW 晶体比 Nd: KYW 更适合作为激活材料。

参考文献:

- [1] 赵旭光. S₂ 分子光谱特性及其应用[J]. 应用光学, 2004, 25(4): 45-47.
ZHAO Xu-guang. Characteristic and application of S₂ molecule spectrum [J]. Journal of Applied Optics, 2004, 25(4): 45-47. (in Chinese)
- [2] KAMINSKII A A. 激光晶体[M]. 北京:科学出版社, 1981.
KAMINSKII A A. Laser crystal [M]. Beijing:

Science Press, 1981. (in Chinese)

- [3] HAN Xiu-mei, WAN Guo-fu. Crystal growth and spectral properties of Nd³⁺: KY(WO₄)₂ crystal [J]. Journal of Crystal Growth, 2003(247): 551-554.
- [4] 张思远, 毕宪章. 稀土光谱理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1990.
- ZHANG Si-yuan, BI Xian-zhang. Spectroscopic theory of rare earth [M]. Changchun: Jilin Technological Press, 1990. (in Chinese)
- [5] SCHAWLOW A L, TOWNES C H. Infrared and optical masers[J]. Phys. Rev., 1958(112): 1940-1949.
- [6] 杜秀兰, 吴峰. 固体激光器的灯泵浦和二极管泵浦方式比较[J]. 应用光学, 2004, 25(3): 37-40.
- DU Xiu-lan, WU Feng. The comparison between lamp pumping and diode pumping for solid-state lasers[J]. Journal of Applied Optics, 2004, 25(3): 37-40. (in Chinese)
- [7] LOMHEIM T S, DeSHAZER L G. New procedure of determining neodymium fluorescence branching ratios as applied to 25 crystal and glass hosts[J]. Optics Communications, 1978, 24(1): 89-94.

《新品展台》征集启示

本刊从2005年第6期起开设《新品展台》栏目, 我们设立此栏目的宗旨是促进光电领域的技术进步, 推动科研技术成果迅速转化为现实生产力。图文并茂的新产品介绍, 重在推介具有重大技术价值和应用前景的光电新产品。经组织专家审定, 对于符合上述标准的国内外新产品, 本刊免费刊登。

2007年本刊继续征集《新品展台》素材, 征集范围及相关事项公告如下:

- 1、企业或研发性科研机构推向市场一年之内的光电新产品, 及尚未面市但已完成产品研制和外观设计的光电新产品, 均在征集范围之内;
- 2、新产品具有自主创新价值, 有技术创新点, 有应用前景;
- 3、企业提供产品及部件图片的电子版源文件, 提供产品主要性能指标、特性功能、用途等文字内容;
- 4、每个产品设计尺幅为210 mm×297 mm, 提供的素材尤其是文字内容应以此为限, 图片分辨率满足印刷排版需要, 文字简明精当;
- 5、企业以电子邮件方式提供《新品展台》素材, 同时提供联系人、联系电话、电子邮箱、通信地址、邮政编码。提供素材的截稿日期为单月15日前;
- 6、《应用光学》编辑部收到企业提供的《新品展台》素材后, 组织相关专家对产品价值进行评定。对符合刊用标准的, 进行设计制作;
- 7、设计样稿回传企业确认无误后, 定稿发排;
- 8、当期《应用光学》出刊后, 编辑部在一周内向企业免费邮寄2本样刊;
- 9、来稿请注明“新品展台征稿”字样。

联系人:《应用光学》编辑部 秦风

联系电话:029—88288172 电子邮箱:qf1963@126.com