

文章编号: 1000-5277(2008)01-0050-05

掺Nd³⁺的YVO₄、KYW晶体结构与吸收光谱性能研究比较

郭丽花¹, 杨文琴², 杨俊杰¹, 吴季¹, 冯尚源²

(1. 福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建 福州 350007;

2. 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 采用Perkin Lambda 950 UV-VIS-IR 分光光度计测试Nd: KYW 与Nd: YVO₄ 晶体的吸收光谱, 并分析比较了二种晶体的光谱性能, 如谱线强度、晶场调节参数 Ω_{λ} ($\lambda=2, 4, 6$). 对高掺杂、高效激光输出晶体介质的选取提供一定的实验数据

关键词: Nd: KYW; Nd: YVO₄; 吸收光谱; J-O 理论; 光谱参数

中图分类号: O433 **文献标识码:** A

Comparison for the Structure and Spectral Properties of Nd: YVO₄, Nd: KYW Crystals

GUO Lihua¹, YANG Wen-qin², YANG Jun-jie¹, WU Ji¹, FENG Shang-yuan²

(1. School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

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

Abstract: The absorption spectrum of Nd: YVO₄ and Nd: KYW crystals was measured at the same experimental condition with UV-VIS-IR. A series of characteristic for the two crystals, such as transition-line intensity, three intensity parameters Ω_{λ} ($\lambda=2, 4, 6$), were given. It supplies deteminate experimental basis for the choice of high concentration of Nd³⁺ and high efficient for laser outputting

Key words: Nd: KYW; Nd: YVO₄; absorption spectrum; J-O theory; spectrum parameters

Nd: YVO₄ 晶体是研究比较多的激光晶体材料。Nd: YVO₄ 中激活离子位置具有低的点群对称性, 离子振荡强度大。YVO₄ 基质对Nd³⁺ 离子具有敏化作用, 可提高其吸收能力。实验表明Nd: YVO₄ 是一种低阈值、高效率的激光晶体, 同时也是一种高双折射率晶体, 易产生偏振光输出^[1], 但是Nd: YVO₄ 晶体导热、机械性能较差, 且不宜高掺杂。目前研究报道较少的Nd: KYW (Nd: KY(WO₄)₂) 晶体, 具有良好的机械和物化性能, 同时由于晶体中稀土离子和钾离子相互位置并不固定, 晶体具有无序结构, 导致晶体中稀土离子的吸收峰较宽, 从而有利于泵浦光特别是二极管光源的吸收。Nd: KYW 晶体的(WO₄)₂ 基团中W—O 具有较强的共价键效应, 使得稀土激活离子浓度可以较大, 是一种优良的激光基质材料^[2]。高掺杂有益于强吸收, 在生长方面用提拉法容易生长出高质量大尺寸的晶体。本文研究比较了Nd: KYW 与Nd: YVO₄ 晶体的结构和吸收谱性能。

1 晶体光谱参数理论 (J-O 理论与公式)

Judd-O felt 理论是目前能在一定精确范围内定量计算稀土离子发光强度的唯一理论^[3-5]。Judd 和

收稿日期: 2007-04-26

基金项目: 福建省教育厅基金资助项目 (JA03181; JB05310)

作者简介: 郭丽花 (1982—), 女, 广东韶关人, 硕士研究生, guolihua7128@126.com.

O felt 假设晶场展开式中的奇晶场项具有相反宇称的组态混入 $4f^N$ 组态, 推导了跃迁几率表达式, 被称为J-O理论或J-O模型

稀土离子掺入晶体后, 量子数 J 仍然较好, 属于同一 J 值的斯塔克能级靠得很近形成一个 J 簇能级两个 J 簇能级之间的跃迁的谱线(精细结构)往往分辨不开, 分辨不开的吸收线(或发射线)是各个成分的锐线之和 尤其是在研究两个 J 簇能级之间的总跃迁时, 需要对 J 簇的所有分量 $\langle \Psi_{\tau} |$ 和 J' 簇的所有分量 $|\Psi_{\tau'}\rangle$ 取和 假定始态能级的子能级被占据, 结果为:

$$\sum_{\Psi_{\tau'} \neq \Psi_{\tau}} \langle \Psi_{\tau} | P_{\rho}^{(1)} | \Psi_{\tau'} \rangle^2 = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda}^2 |\langle f^N \Psi_{\tau, J} \| U^{(\lambda)} \| f^N \Psi_{\tau', J'} \rangle|^2 = e^2 S_{JJ'};$$

式中

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{K, q} \frac{|A_{K, q}|^2}{2K + 1} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & K \\ \lambda & l' & l \end{matrix} \right\} \langle l \| C^{(l)} \| l \rangle \langle l' \| C^{(K)} \| l \rangle \times \frac{\langle n l | r | n l' \rangle \langle n l' | r^K | n l \rangle}{E_{\alpha}}, \quad (1)$$

$A_{K, q}$ 为晶体展开式中的几何因子. 由于无法准确计算 Ω_{λ} , Ω_{λ} 参数由实验确定 (1)式称三参量公式 Ω_{λ} 、 Ω_{λ} 、 Ω_6 称强度参量, 是晶体场消除禁戒作用的参数, 它决定于离子本身与晶体场的性质, 与 J 无关, 即与具体的跃迁能级无关

只要从实验上确定了强度参数 Ω_{λ} 、 Ω_{λ} 、 Ω_6 , 就可以计算出材料的许多重要发光参数 由吸收光谱确定强度参数

首先测量吸收光谱, 分光光度计一般按波长或波数线性扫描纵坐标给出光密度 $D(\lambda)$. 共有若干个谱带, 每一吸收带的面积代表积分光密度 按照下列关系式换算成吸收系数 $k(\lambda)$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\delta k} = 10^{-D(\lambda)}, \quad \delta k = \frac{D(\lambda)}{\log e} = \frac{D(\lambda)}{0.43},$$

其中 δ 为样品的厚度, 找出每一谱带的积分面积, 从而得到每一个谱带的积分吸收系数 找出每一个谱带对应的 J' 值 初态为基态 J . 利用下面的公式求出每一吸收谱带的实验谱线强度 $S_{JJ'}$,

$$\begin{aligned} \int k(\nu) d\nu &= N_J \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\nu}}{3hc} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{1}{(2J + 1)} S_{JJ'}; \\ \int k(\sigma) d\sigma &= N_J \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\sigma}}{3hc} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{1}{(2J + 1)} S_{JJ'}; \\ \int k(\lambda) d\lambda &= N_J \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}}{3hc} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{1}{(2J + 1)} S_{JJ'}; \end{aligned}$$

式中 ν 、 σ 、 λ 分别为频率、波数和波长, $\bar{\nu}$ 、 $\bar{\sigma}$ 、 $\bar{\lambda}$ 分别为该谱带的平均频率、平均波数和平均波长 N_J 为粒子数, 即掺杂浓度, e 为电子质量, h 为普朗克常数, c 为光速, n 为折射率, J 为基态的总角动量

把实验谱线强度 $S_{JJ'}$ 和(1)式拟合, 得出最佳 Ω_{λ} 参量 拟合运算相当于解下列矩阵方程

$$\begin{aligned} S_{JJ1} &= \Omega_2 U_{JJ1}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJ1}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJ1}^{(6)}, \\ S_{JJ2} &= \Omega_2 U_{JJ2}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJ2}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJ2}^{(6)}, \\ S_{JJh} &= \Omega_2 U_{JJh}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJh}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJh}^{(6)}. \end{aligned}$$

其中约化矩阵 $U_{JJh}^{(\lambda)} = \langle f^N \Psi_J \| U^{(\lambda)} \| f^N \Psi_{J'} \rangle$, 写成矢量形式, 即 $S = U \cdot \Omega$ 由于 U 不是方阵, 左乘 U^+ 再左乘 $(U^+ U)^{-1}$, 得到 $\Omega = (U^+ U)^{-1} U^+ S$. 根据J-O理论, 电偶极跃迁的选择定律为

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad |\Delta L| \leq 6, \quad |\Delta J| \leq 6,$$

当 J 或 $J' = 0$ 时, $|\Delta L| = 2, 4, 6$, $|\Delta M| = p + q$

在 $4f$ 组态跃迁中, 磁偶极和电四极同样对振子强度有贡献, 但数值很小, 一般只考虑电偶极和磁偶极

$$S_{JJ'}^{\text{md}} = \left(\frac{\hbar}{2m c} \right)^2 |\langle f^N [\alpha S L] J \| L + 2S \| f^N [\alpha S L] J' \rangle|^2.$$

当 $J' = J - 1$ 时

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

当 $J' = J$ 时

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

当 $J' = J + 1$ 时,

$$\begin{aligned} \langle f^N [\alpha SL] J \| L + 2S \| f^N [\alpha S' L' J+1] \rangle &= \\ [(S+L+J+2)(S+L-J)(J+S+1-L)(J+L+1-S)/(4(J+1))]^{1/2}, \\ S_{JJ'}^{\text{ed}} &= \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^{N+4} I_{9/2} \| U^{(\lambda)} \| f^N [\alpha S' L'] \rangle|^2 \end{aligned}$$

谱线强度的计算值为

$$S_{\text{cal}} = S_{JJ'}^{\text{ed}} + S_{JJ'}^{\text{md}}.$$

谱线强度的实验值和计算值的均方根误差定义

$$\Delta S_{\text{m}} = \left[\frac{\sum (S^{\text{exp}} - S^{\text{cal}})^2}{N_{\text{tr}} - N_{\text{par}}} \right]^{1/2}.$$

式中 N_{tr} 为能级的数目, N_{par} 参数的数目. 从 aJ 能级到 aJ' 能级的自发跃迁几率为

$$A(aJ, aJ') = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3 \chi'}{3h(2J+1)} (S_{JJ'}^{\text{ed}} + S_{JJ'}^{\text{md}}),$$

其中 $\chi'_{\text{ed}} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$, $\chi'_{\text{md}} = n^3$.

荧光分支比为

$$\beta_{(aJ, aJ')} = \beta_{JJ'} = \frac{A(aJ, aJ')}{\sum A(aJ, aJ')}.$$

2 吸收光谱测试

Nd: KYW 和 Nd: YVO₄ 晶体由中国科学院福建物质结构研究所提供. Nd: KYW 为双轴晶, 属单斜晶系, 空间群为 $C_{2h}^6 = C_{2/c}$ ($Z = 4$), 晶格参数 $a = 1.064 \text{ nm}$ 、 $b = 1.035 \text{ nm}$ 、 $c = 0.754 \text{ nm}$ 、 $\beta = 130.5^\circ$ [7]. 沿 b 轴切割抛光, 厚为 1.98 mm , 掺 Nd³⁺ 离子数分数为 4.57% , 折色率 $n = 2$. Nd: YVO₄ 晶体是四方晶体, 属锆英石型结构, 空间群 D_{4h}^{19} , 晶胞参数 $a = b = 0.7123 \text{ nm}$ 、 $c = 0.6292 \text{ nm}$ 、 $c/a = 0.882$ [8], 也是沿 b 轴切割, 四面抛光, 掺 Nd³⁺ 离子数分数为 3% , 厚为 1.00 mm , 根据塞米尔方程: $n_o^2 = 3.77843 + 0.069736/(\lambda^2 - 0.04724) - 0.0108133\lambda^2$ 、 $n_e^2 = 4.55905 + 0.110534/(\lambda^2 - 0.04813) - 0.0122676\lambda^2$ [8].

在室温下用 PERKIN LAMBDA 950 UV-VIS-NIR 分光光度计测试的吸收光谱, 通光方向沿 b 轴如图 1 所示:

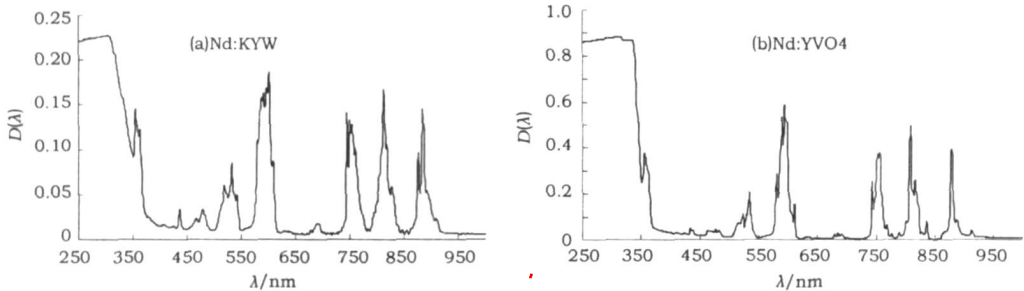


图1 Nd: KYW、Nd: YVO₄ 晶体的室温吸收光谱

3 结果讨论分析

(1) 从图1 可以看出Nd: KYW、Nd: YVO₄ 晶体有着很大的相似之处, 主要是掺杂离子Nd³⁺ 相同 这些吸收峰对应的能级跃迁为⁴I_{9/2}→⁴G_{7/2}、⁴G_{9/2}、²K_{13/2} (532 nm); ⁴G_{5/2}、²G_{9/2} (591 nm); ⁴S_{3/2}、²F_{7/2} (744 nm); ⁴F_{5/2}、⁴H_{9/2} (812 nm); ⁴F_{3/2} (885 nm)。

(2) Nd: KYW、Nd: YVO₄ 晶体的吸收峰位置有细微的偏移, 且Nd: KYW 晶体比Nd: YVO₄ 具有宽的吸收谱带

Nd: KYW 晶体为电荷补偿型晶体, K⁺ 离子为补偿电荷, 维持晶体的电荷平衡 W 原子与6 个氧原子配位构成畸变的八面体, W 原子占据C₁ 对称位置, K、Y 原子以统计分布的方式共同占据C₂ 对称位置, 八配位的YO₈ 多面体和十二配位体的KO₁₂多面体共角顶相连形成一个沿[101]方向延伸的带^[9], 激活离子Nd³⁺ 取代Y³⁺ 离子占据YO₈ 多面体结构, 激活离子的激光上能级的相互作用减弱, 使晶体在808 nm 左右的吸收峰具有较宽的半峰宽 K⁺ 离子占据C₂ 对称位置, 当Nd³⁺ 取代Y³⁺ 离子时, Nd³⁺ 在晶体中占据的空间, 较在Nd: YVO₄ 晶体中取代Y³⁺ 离子时占据的空间小, 导致吸收峰值的偏移

Nd: YVO₄ 晶体属四方晶系, 锗英石型结构, 空间群D_{4h}¹⁹, 为单轴晶体 YVO₄ 是连接VO₄ 四面体和YO₈ 多八面体交替公用边的链, YO₈ 是一个三角的十二面体 (D_{2d}) 与VO₄ 基团公用两条边, 与其它的十二面体共用4 条边, 因此有12 条边是不共用的^[10]。Nd³⁺ 占据VO₄ 时, 晶格振动对Nd³⁺ 的吸收谱线展宽的影响较小, 吸收谱线较Nd: KYW 窄

(3) Nd: KYW 在812 nm 有很强的吸收, 与商业化激光二极管GaAlAs 的发射波长 (797~ 810 nm) 相匹配 商业化激光二极管GaAlAs 发射带的半峰宽为3 nm, 波长随温度变化率约为0.2~ 0.3 nm/°C^[11], 而在Nd: KYW 中半峰宽为8 nm, 这样宽的吸收带不仅有利于激光晶体对泵浦光的吸收, 而且放松了对泵浦LD 温度控制的要求

(4) 根据J-O 公式计算能级跃迁的谱线强度并拟合得出晶场调节参数, 比较晶体光谱性能见表1

表1 Nd: KYW、Nd: YVO₄ 晶体的吸收光谱参数

Nd: YVO ₄			Nd: KYW			激发态
中心波长/nm	$S_{exp}/10^{-20}cm^2$	$S_{cal}/10^{-20}cm^2$	中心波长/nm	$S_{exp}/10^{-20}cm^2$	$S_{cal}/10^{-20}cm^2$	
879	2.659 9	3.020 3	892	0.970 8	0.848 9	⁴ F _{3/2}
809	5.326 9	5.416 2	812	1.907 5	1.748 1	² H _{9/2} ⁴ F _{5/2}
756	5.561 7	5.561 7	748	1.639 5	1.517 8	⁴ F _{7/2} ⁴ S _{3/2}
684	0.393 4	0.313 7	684	0.076 5	0.079 8	⁴ F _{9/2}
633	0.172 4	0.114 3	624	0.054 0	0.054 6	² H _{11/2}
594	13.113 5	13.136 8	594	3.493 4	2.940 0	⁴ G _{5/2} ² G _{7/2}
533	4.311 6	3.880 2	526	1.195 9	1.060 4	⁴ G _{7/2} ⁴ G _{9/2} ² K _{13/2}
$\Omega_2= 5.169 2\times 10^{-20}cm^2$			$\Omega_2= 1.923 3\times 10^{-20}cm^2$			
$\Omega_4= 4.105 0\times 10^{-20}cm^2$			$\Omega_4= 3.200 2\times 10^{-20}cm^2$			
$\Omega_6= 5.041 3\times 10^{-20}cm^2$			$\Omega_6= 2.050 9\times 10^{-20}cm^2$			
$\Delta S_m= 0.258 6\times 10^{-20}cm^2$			$\Delta S_m= 0.604 5\times 10^{-20}cm^2$			

实验得出的谱线强度和吸收截面表明在590 nm (⁴I_{9/2}→⁴G_{5/2}、²G_{9/2}) 附近的吸收最强, 其次是812 nm (⁴I_{9/2}→⁴F_{5/2}、⁴H_{9/2})。

$\Omega_{Nd:YVO_4} > \Omega_{Nd:KYW}$ 晶场调节参数 Ω_2 是由⁴I_{9/2}→⁴G_{5/2} 能级跃迁决定的, Ω_2 的大小对掺离子晶体在能级跃迁抽运效率中起了重要作用, 效率越高, Ω_2 越大, 590 nm 附近的吸收越强 在Nd: YVO₄ 中, Nd³⁺ 离子与周围基质之间有较强的离子键存在, 且Nd³⁺ 周围有相对较好的对称性^[12]。

Nd: KYW 的参数 Ω_λ ($\lambda= 2, 4, 6$) 比Nd: YVO₄ 的小, 根据Auzel^[13]认为离子浓度猝灭效应弱的晶体其晶场强度比较小, 较容易实现高掺杂

4 荧光分支比

Nd^{3+} 离子由 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}$ 跃迁的发光参数见表2, 从表2 可知经泵浦后输出1 060 nm 荧光最强 对Nd: KYW, 晶体 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 的跃迁, 可得到880 nm 的激光, 其荧光分支比为45.95%, 几乎与1 060 nm 波长相近, 若将激光倍频能实现蓝色激光输出

表2 Nd^{3+} 离子由 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}$ 能级跃迁的发光参数

^4I	λ/nm	$\beta_{\text{J}}'(\text{Nd: YVO}_4)$	$\beta_{\text{J}}'(\text{Nd: KYW})$
$^4\text{I}_{9/2}$	880	0.240 9	0.459 5
$^4\text{I}_{11/2}$	1 060	0.520 5	0.461 8
$^4\text{I}_{13/2}$	1 350	0.211 1	0.075 0
$^4\text{I}_{15/2}$	1 880	0.027 9	0.003 6

5 结束语

采用分光光度计测试Nd: YVO_4 与Nd: KYW 的室温非偏振吸收光谱, 晶体沿b 轴切割, 波长范围300~ 1 000 nm, 掺杂 Nd^{3+} 离子的 YVO_4 与KYW, 结构的差异和电荷间电价的不同, 引起吸收强弱不同, 峰位的偏移 根据J-O 模型理论计算的谱线强度表明Nd: YVO_4 比Nd: KYW 更强的吸收跃迁, 而拟合出晶场调节参数 Ω , Nd: KYW 的 Ω 较小, 更易实现高浓度掺杂, 加大受激辐射的粒子数, 提高激光输出效率 可以看到Nd: KYW 是一种有前景的激光晶体材料

参考文献:

[1] Liu Jie, Yang Jin in, He Jingliang Comparison of diode- pumped Nd: YVO_4 , Nd: GdVO_4 and Nd: YAG lasers' characteristic [J] Laser Journal, 2003, 24 (5): 28- 30

[2] Tu Chaoyang, Li Jianfu, Zhu Zhaojie, et al Crystal growth and spectrum properties of $\text{Nd}^{3+} : \text{E}^{3+} : \text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [J] Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23 (4): 672- 674

[3] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earhthions [J] Phys Rev, 1962, 127: 750- 758

[4] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earhthions [J] J Chem Phys, 1962, 37: 511- 520

[5] ZHANG Siyuan, B I Xianzhang Spectroscopic theory of rare earth [M] Chang Chun: Jilin Technological Press, 1990: 65- 66

[6] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent Lanthanide 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- 4432

[7] Han Xiumei, Wang Guofu Crystal growth and spectral properties of $\text{Nd}^{3+} : \text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crysted [J] Journal of Crystal Growth, 2003, 247: 551- 555

[8] O'Connor J R, U nusual crystal-field energy levels and efficient laser properties of $\text{YVO}_4 : \text{Nd}$ [J] Applied physics letters, 1966, 9 (11): 407- 409

[9] Metrat G, Boudeulle M, Mahlstein N, et al Nucleation, morphology and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystals grown by the top nucleated floating crystal method [J] Journal of Crystal Growth, 1999, 197: 883- 888

[10] 张莉珍 双掺 YVO_4 晶体的生长与表征 [D] 福州: 福州大学硕士论文, 2000

[11] Shen Hongyuan Research tendency of laser crystal [J] Journal of Synthetic Crystals, 1995, 24 (1): 72- 81

[12] Balda R, Fernndez J, Sanzz M, et al Spectroscopy of Nd^{3+} ion $\text{GeO}_2\text{-PbO-BiO}_3$ in glass [J] Phys Rev B, 2000, 61: 3384- 3387

[13] Auzel F, Di Bartolo B. Spectroscopy of solid-state laser-type Materials [M] New York: Plenum, 1987.

(责任编辑: 黄家瑜)