

文章编号: 1000-324X(2008)03-0429-05

Nd³⁺ 离子掺杂 YAG 激光透明陶瓷的光谱性质及 Judd-Ofelt 理论分析

李 江¹, 杨志勇¹, 吴玉松^{1,2}, 刘文斌¹, 潘裕柏¹, 黄莉萍¹, 郭景坤¹
(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用固相反应和真空烧结技术制备了掺杂浓度为 1.0at% 的 Nd:YAG 透明陶瓷样品, 并测试了样品的吸收光谱和荧光光谱. 样品在主吸收峰 808nm 处的吸收截面为 $3.10 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, 主荧光发射峰位于 1064nm 处, 实测荧光寿命为 257 μs . 应用 Judd-Ofelt 理论计算了 Nd³⁺ 在 YAG 中的强度参数 Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$)、跃迁的振子强度、自发辐射跃迁几率、辐射寿命、荧光分支比等光谱参数. 最后计算得到 Nd:YAG 透明陶瓷中 Nd³⁺: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁对应的受激发射截面大小为 $3.81 \times 10^{-19} \text{cm}^2$. 结果表明: Nd:YAG 透明陶瓷具有较大的受激发射截面和高的荧光量子效率 (接近 100%), 是一种性能优良的激光材料.

关 键 词: Nd³⁺ 离子; YAG 透明陶瓷; 光谱性质; Judd-Ofelt 理论

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Spectroscopic Properties and Judd-Ofelt Theory Analysis of Nd:YAG Transparent Laser Ceramic

LI Jiang¹, YANG Zhi-Yong¹, WU Yu-Song^{1,2}, LIU Wen-Bin¹, PAN Yu-Bai¹,
HUANG Li-Ping¹, GUO Jing-Kun¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) transparent ceramic with doping concentration of 1.0at% was fabricated by a solid-state reaction method and vacuum sintering. The absorption spectrum and the fluorescence spectrum of the sample were measured. The highest absorption peak is centered at 808nm and the absorption cross section is $3.1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. The main emission peak is at 1064nm, and the fluorescence lifetime is 257 μs . The Judd-Ofelt intensity parameter Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$), spontaneous transition probability, fluorescence branching ratio and radiative lifetime of Nd³⁺ were calculated by Judd-Ofelt theory. Finally, the stimulated emission cross section of $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ transition calculated is $3.81 \times 10^{-19} \text{cm}^2$. It is found that the prepared Nd:YAG transparent ceramic has large stimulated emission cross section and high fluorescence quantum efficiency, which is a potentially excellent laser material.

Key words: Nd³⁺ ion; YAG transparent ceramic; Spectroscopic properties; Judd-Ofelt theory

收稿日期: 2007-07-19, 收到修改稿日期: 2007-10-17

基金项目: 上海市科委光科技项目 (05DZ22005, 06DZ11417); 中国科学院上海硅酸盐研究所创新项目; 国家光电子晶体材料工程技术研究中心开放基金 (2005DC105003); 上海市重大基础研究项目 (07DJ14001)

作者简介: 李 江 (1977-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: lijiaang@mail.sic.ac.cn.

通讯联系人: 潘裕柏, 研究员. E-mail: ybpan@mail.sic.ac.cn

<http://www.lw23.com> 论文网 论文大全

1 引言

1995 年, 日本学者 Ikesue 等^[1]首次制备出高透明的 Nd:YAG 陶瓷, 并用 LD 端面泵浦获得了激光输出. 随后, Nd:YAG 激光陶瓷受到了人们极大的关注, 并且得到迅速发展^[2,3]. 国内在 Nd:YAG 激光陶瓷领域也取得了一些研究成果^[4-13], 并实现了激光输出^[14-16]. 本课题组从事激光透明陶瓷研究多年, 以前的工作重点主要在材料制备工艺、显微结构和激光性能上, 而对光谱性能并没有进行深入的研究. 由于 Nd:YAG 陶瓷是一种多晶材料, 结构复杂且无相应的光谱分析理论模型, 本工作设想用单晶的理论模型 (Judd-Ofelt 理论) 来评价其光谱特性.

本工作以固相反应和真空烧结技术制备的 1.0at%Nd:YAG 透明陶瓷为研究对象, 测试了样品的吸收光谱和荧光光谱. 采用 Judd-Ofelt 理论计算了 Nd:YAG 透明陶瓷中 Nd³⁺ 的电偶极跃迁振子强度、自发辐射跃迁几率、荧光分支比、辐射寿命、受激发射截面和荧光量子效率等.

2 实验

2.1 Nd:YAG透明陶瓷的制备

以高纯 (99.99%) α -Al₂O₃、Y₂O₃ 和 Nd₂O₃ 粉体为原料, 以高纯 (99.99%)TEOS 为添加剂, 混合粉料按照化学计量 1.0at%Nd:YAG 进行配比, 以无水乙醇为介质, 用行星式球磨机混合粉料. 混合浆料干燥后过 200 目筛 (孔径为 0.074mm), 用钢模在 100MPa 的压强下压制成 ϕ 20mm 的圆片, 然后冷等静压 (250MPa) 得到厚度约为 5mm 的素坯, 最后陶瓷素坯在 1720°C 的温度下真空烧结, 保温时间为 30h. 所制备的 Nd:YAG 透明陶瓷在空气中进行退火处理 (1450°C×20h), 然后对样品双面抛光.

2.2 分析及测试方法

用日本 Hitachi 公司的 U-2800 型紫外-可见近红外分光光度计测试样品的吸收光谱; 用法国 Jobin Yvon 公司的 SPEX Fluorolog-3 型荧光分光光度计测试样品的荧光光谱及荧光寿命. 荧光信号的接收采用 HAMAMATSU R5509-72 型 (290~1700nm) 探测器, 测量荧光光谱所用的激发光源是连续半导体激光器, 激发波长为 808nm. 测量荧光寿命的激发光源为脉冲半导体激光器.

2.3 Judd-Ofelt理论计算方法

稀土离子在 4f^N 电子组态的辐射跃迁可以用

Judd-Ofelt 方法进行分析. 按照 Judd-Ofelt^[17,18] 理论, 从初态 |(S, L)J| 到终态 |(S', L')J'| 的谱线强度 S_{JJ'} 为

$$S_{JJ'} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle f^N \psi, J \| U^{\lambda} \| f^N \psi, J' \rangle |^2 \quad (1)$$

式中 $\Omega_{\lambda}(\lambda=2,4,6)$ 为唯象强度参数, Ω_{λ} 与 J 有关, 并且只含有晶场参数, 所以可作为可调节参量. 张量算子的性质限定 $\lambda=2, 4, 6$, 这就是三参量 J-O 理论公式; U^{λ} 为约化矩阵元, 只与掺杂离子有关, 而与基质无关.

稀土离子掺入晶体后, 属于同一 J 值的斯塔克能级靠得很近, 形成一个 J 簇能级. 与此相应地, 两个 J 簇能级间的跃迁 (J → J') 给出一组靠得很紧的谱线, 往往不能把每一根靠得很近的谱线清晰的分辨出来, 这时, 可以利用三参量 J-O 公式计算线簇的总强度. 对发光晶体, 把吸收系数和自发辐射系数同谱线强度联系起来, 如指定线系的积分吸收系数为

$$\int k(\nu) d\nu = N_J \frac{8\pi\nu e^2}{3hc^2} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \cdot \frac{1}{2J + 1} \cdot S_{JJ'} \quad (2)$$

(2) 式中 ν 为跃迁频率; N_J 为粒子数, e 为电子电量, n 为折射率, h 为普朗克常数, c 为光速. 爱因斯坦自发发射系数为

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4\nu^3 e^2}{3hc^2} \cdot \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \cdot \frac{1}{2J + 1} \cdot S_{JJ'} \quad (3)$$

用 Judd-Ofelt 理论计算 Nd:YAG 陶瓷中 Nd³⁺ 离子的光谱参数, 其具体步骤如下:

(1) 测量吸收光谱

吸收光谱有若干个谱带, 容易查出每一个谱带对应的 J' 值 (初值为基态 J). 每一个吸收带的面积代表积分光密度, 求出这些吸收带的面积, 然后按照下式计算积分吸收系数

$$\int k(\lambda) d\lambda = \int D(\lambda) d\lambda / 0.43\delta \quad (4)$$

其中 $D(\lambda)$ 是光密度, δ 是样品的厚度. 按照 (2) 式算出个吸收带的实验谱线强度 S_{JJ'} (即吸收谱线强度).

(2) Ω_{λ} 的计算

将 (1) 式用于吸收光谱, 即与实验吸收强度 S_{JJ'} 拟合, 以便得出最佳 Ω_{λ} 参量, 令

$$\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} U_{JJ'}^{(\lambda)} = S_{JJ'} \quad (5)$$

所有三价稀土离子的吸收跃迁 $U_{JJ'}^{(\lambda)}$ 已被列成表格. 查出所测得吸收带的 $U_{JJ'}^{(\lambda)}$, 如果谱相重叠

>25%, 则算作一个吸收带, 对应的 $U_{JJ'}^{(\lambda)}$ 相加. 严格的说, 约化矩阵元 $U_{JJ'}^{(\lambda)}$ 的值与基质有关, 拟合相当于解这样一个矩阵方程

$$S_{JJ'_1} = \Omega_2 U_{JJ'_1}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJ'_1}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJ'_1}^{(6)}$$

$$S_{JJ'_2} = \Omega_2 U_{JJ'_2}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJ'_2}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJ'_2}^{(6)} \quad (6)$$

$$S_{JJ'_n} = \Omega_2 U_{JJ'_n}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJ'_n}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJ'_n}^{(6)}$$

上式写成矩阵形式即 $\vec{S} = \vec{U} \cdot \vec{\Omega}$ (7)

采用最小二乘法来计算材料的强度参数 Ω_λ .

(3) 利用得到的 Ω_λ 参量和 $J-O$ 公式计算发光谱线强度

计算 Nd³⁺ 离子 ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 首先要计算 $|\langle ^4F_{3/2} || U^\lambda || ^4I_j \rangle|^2$ 约化矩阵元 ($J'=15/2, 13/2, 11/2, 9/2$). 三参量计算不考虑 J 混合, $\langle A | = \langle f^N \psi J | = \sum_{\alpha, S, L} h(\alpha SL) \cdot \langle f^N \alpha SL |$, 即只考虑了居间耦合; 把矩阵元表示为各个 SL 耦合态 $\langle f^N \alpha SL J |$ 间的约化矩阵元之组合, 有了 $U_{JJ'}^{(\lambda)}$, 就可以计算发射跃迁几率 $A_{J''J'}$, 由 $A_{J''J'}$ 乘以相应的 $h\nu$ 得到荧光强度. 此外, 同一上 $A_{J''J'}$ 发光能级的几率求和得到辐射寿命

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_j A_{J''J'}} \quad (8)$$

及量子效率

$$\eta = \frac{\tau_{ex}}{\tau_r} \quad (9)$$

其中 τ_{ex} 为实测的荧光寿命. 荧光分支比为

$$\beta_{J'} = \frac{A_{J''J'}}{\sum_{J'} A_{J''J'}} \quad (10)$$

3 结果和讨论

Nd:YAG 透明陶瓷的吸收系数 α 可用下式计算

$$\alpha = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{L} \quad (11)$$

式中 $\lg(I_0/I)$ 为光密度, L 为样品厚度. 吸收截面可以表示为

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha}{N} \quad (12)$$

式中 α 为吸收系数, N 为单位体积内 Nd³⁺ 离子的浓度, 采用 ICP 测得 1.0at%Nd:YAG 透明陶瓷中 Nd³⁺ 离子的浓度约为 $1.38 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. 图 1 为 1.0at%Nd:YAG 透明陶瓷的吸收截面与波长

的关系. 在泵浦波长 808nm 处的吸收截面积为 $3.10 \times 10^{-20} \text{cm}^2$.

由式 (4) 算出 $k(\lambda)$ 的值代入式 (2), 得出 $S_{JJ'}$ 的值, 再利用最小二乘法拟合, 得出 $\Omega_\lambda (\lambda=2, 4, 6)$. 经过计算得到 Nd³⁺ 离子掺杂 YAG 的 $J-O$ 强度参数为: $\Omega_2 = 0.24 \times 10^{-20} \text{cm}^2$; $\Omega_4 = 2.92 \times 10^{-20} \text{cm}^2$; $\Omega_6 = 5.24 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. Ω_2 与基质结构和配位场的对称性有密切关系, Ω_6 与基质结构的共价性有密切关系. 根据 $J-O$ 理论, 实验振子强度和理论振子强度分别为:

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \lambda^2 N} \int k(\lambda) d\lambda$$

$$= \frac{1.1196 \times 10^{12}}{\lambda^2 N} \int k(\lambda) d\lambda \quad (13)$$

$$f_{cal} = [8\pi^2 m \lambda^2 (n^2 + 2)^2 / 3h(2J + 1)9n] S_{JJ'} \quad (14)$$

$k(\lambda)$ 为吸收系数, 单位为 cm^{-1} ; 波长 λ 的单位为 cm ; 电子的质量 $m = 9 \times 10^{-28} \text{g}$; 电子电量 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$; 光速 $c = 3 \times 10^{10} \text{cm/s}$; 掺杂 Nd³⁺ 离子的格位浓度 $N = 1.38 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. 表 1 为 Nd:YAG 透明陶瓷中主要的吸收波长 λ 、不同波长处的折射率 n 、积分面积 $\int k(\lambda) d\lambda$ 、理论振子强度 f_{cal} 及实验振子强度 f_{exp} . 谱线强度的实验值和理论值的均方根误差定义为:

$$\delta_{rms} = \left[\frac{(f_{exp} - f_{cal})^2}{N_{tr} - N_{par}} \right]^{1/2} \quad (15)$$

线性回归的可靠性用均方根误差 $\delta_{rms} = 9.97 \times 10^{-7}$ 表示, 误差为 20%, 表明 f_{cal} 和 f_{exp} 偏差在误差范围之内, 这表明 $J-O$ 理论在计算激光透明陶瓷中稀土离子发光性能方面同样具有适用性.

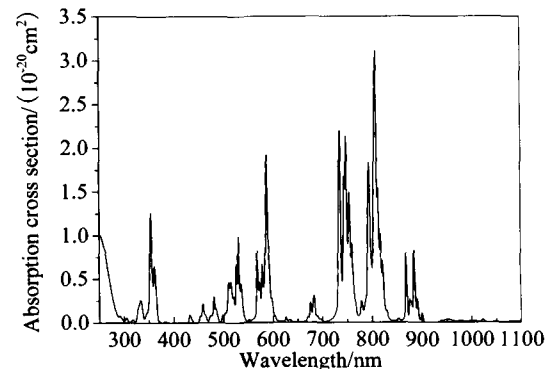


图 1 1.0at%Nd:YAG 透明陶瓷的吸收截面

Fig. 1 Absorption cross section spectrum of the 1.0at%Nd:YAG transparent ceramic

表 1 Nd:YAG透明陶瓷中的理论振子强度及实验振子强度值
Table 1 Measured and calculated line strengths of Nd³⁺ in Nd:YAG transparent ceramic

Transition from ⁴ I _{9/2} →	U _{JJ'} /cm ⁻¹	λ/nm	n	∫ k(λ)dλ(10 ⁻²⁰)	f _{exp} (10 ⁻⁸)	f _{cal} (10 ⁻⁸)
⁴ F _{3/2}	11360	880	1.823	129.3	146.0	203.7
⁴ F _{5/2} + ² H(2) _{9/2}	12400	806	1.824	736.0	831.4	793.7
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	13500	741	1.827	749.6	846.7	909.8
⁴ F _{9/2}	14700	680	1.829	73.3	82.8	68.3
⁴ G _{5/2} + ² G(1) _{7/2}	17200	581	1.837	662.3	748.1	757.1
² K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	19100	524	1.842	549.4	620.6	497.0
² K _{15/2} + ² G(1) _{9/2} + ² D(1) _{3/2}	20800	481	1.848	108.1	122.1	104.5
⁴ G _{11/2}	21700	461	1.851	81.9	82.6	23.8
² P _{1/2}	23100	433	1.855	27.3	30.8	47.6
⁴ D _{3/2} + ⁴ D _{5/2} + ² I _{11/2} + ⁴ D _{1/2} + ² L _{15/2}	28000	357	1.880	908.2	1025.9	1046.5
² I _{13/2} + ⁴ D _{7/2} + ² L _{17/2}	30050	333	1.890	238.6	269.5	444.6

由公式 (3) 可求出 ⁴F_{3/2} → ⁴I_J 能级跃迁的辐射跃迁几率, 再由公式 (10) 求出荧光分支比, 其结果列于表 2. 由公式 (8) 计算所得到的 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} 跃迁的辐射寿命 τ_r = 249 ± 50 μs, 实测的荧光寿命 τ_f = 257 μs, 所以荧光量子效率 η = τ_f/τ_r 接近 100%. 荧光分支比反映发光的相对强弱, 从表 2 可以看出, 这四个波长处 1.88 μm 光最弱, 1.06 μm 光最强, 而且具有较强的荧光寿命, 十分有利于激光的性能.

表 2 计算的主要发射的跃迁几率和荧光分支比
Table 2 Calculated dipole transition probabilities, branching ratios for Nd³⁺ in Nd:YAG transparent ceramic

J → J'	λ/μm	A _{JJ'} /s ⁻¹	β _{JJ'}
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	0.88	1406	0.350
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1.06	2118	0.528
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1.35	466	0.116
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1.88	24	0.006

图 2 为室温下 1.0at%Nd:YAG 透明陶瓷的发射截面与波长的关系. 从图中可以看出, Nd:YAG 透明陶瓷的荧光光谱与 Nd:YAG 单晶相似. 1045~1085nm 处的发射峰对应于 Nd³⁺ 的 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} 跃迁, 主荧光峰位于 1064nm 处, 实测荧光寿命为 257 μs.

跃迁 (⁴I_{11/2} → ⁴F_{3/2}) 的发射截面 σ_{em} 按以下公式计算:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \beta \frac{\lambda^2}{4\pi^2 \tau_f n^2 \Delta\nu} \quad (16)$$

http://www.lw23.com

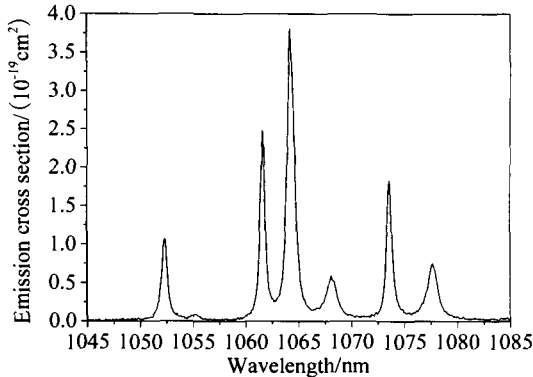


图 2 室温下 1.0at%Nd:YAG 陶瓷的发射截面
Fig. 2 Emission cross section spectrum of the 1.0at%Nd:YAG transparent ceramic

其中 λ 为发射波长, 荧光寿命 τ_f = 257 μs, 荧光分支比 β = 0.528, Δν 是半波段频率, n 为 Nd:YAG 透明陶瓷的折射率. 由此计算的发射截面积 (⁴I_{11/2} → ⁴F_{3/2}) 为 3.81 × 10⁻¹⁹ cm².

4 结论

1. 1.0at% 的 Nd:YAG 透明陶瓷的主吸收峰位于 808nm 处, 吸收截面为 3.1 × 10⁻²⁰ cm², 主荧光发射峰位于 1064nm 处, 实测荧光寿命为 257 μs.
2. 采用 Judd-Ofelt 理论计算得到 Nd:YAG 透明陶瓷的强度参数 Ω₂ = 0.24 × 10⁻²⁰ cm²; Ω₄ = 2.92 × 10⁻²⁰ cm²; Ω₆ = 5.24 × 10⁻²⁰ cm², ⁴I_{11/2} → ⁴F_{3/2} 跃迁的荧光分支比为 0.528, 受激发射截面为 3.81 × 10⁻¹⁹ cm², 荧光量子效率接近 100%.
3. Nd:YAG 透明陶瓷具有大的吸收截面和发射截面, 高的荧光量子效率, 是一种性能优良的激光材料.

光材料.

致谢 感谢中国科学院上海硅酸盐研究所的冯锡淇研究员、徐军研究员和安丽琼女士等在材料制备、光谱测试和光谱理论分析等方面给予的帮助.

参考文献

- [1] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (4): 1033-1040.
- [2] Lu J, Song J, Prabhu M, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39** (10B): L1048-L1050.
- [3] Lu J, Ueda K, Yagi H, *et al.* *J. Alloy Comp.*, 2002, **341** (1-2): 220-225.
- [4] 李 江, 潘裕柏, 张俊计, 等 (LI Jiang, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31** (5): 490-493.
- [5] Wen L, Sun X D, Xiu Z M, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24** (9): 2681-2688.
- [6] 卢利平, 刘景和, 藏春和, 等 (LU Li-Ping, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal the Chinese Ceramic Society), 2004, **32** (10): 1252-1255.
- [7] Li J, Wu Y S, Pan Y B, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352** (23-25): 2404-2407.
- [8] Wu Y S, Li J, Pan Y B, *et al.* *Ceram. Int.*, 2006, **32** (7): 785-788.
- [9] 李长青, 左洪波, 张明福, 等 (LI Changqing, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2006, **34** (8): 979-984.
- [10] Li J, Pan Y B, Qiu F G, *et al.* *Ceram. Int.*, 2007, **33** (6): 1047-1052.
- [11] Li J, Pan Y B, Qiu F G, *et al.* *Ceram. Int.*, 2008, **34** (1): 141-149.
- [12] Li X, Li Q, Wang J Y, *et al.* *Opt. Mater.*, 2007, **29** (5): 528-531.
- [13] 李 江, 吴玉松, 潘裕柏, 等. 发光学报, 2007, **28** (2): 219-224.
- [14] 潘裕柏, 徐 军, 吴玉松, 等 (PAN Yubai, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (5): 1278-1280.
- [15] 李 江, 吴玉松, 潘裕柏, 等 (LI Jiang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (5): 798-802.
- [16] Wu Y S, Li J, Pan Y B, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90** (5): 1629-1631.
- [17] Judd B R. *Phys. Rev.*, 1962, **127** (3): 750-759.
- [18] Ofelt G S. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37** (3): 511-520.