

文章编号: 1000-7032(2022)11-1741-09

可见光激光晶体 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 的光学性能

谭慧瑜^{1,2}, 张沛雄^{1,2*}, 牛晓晨^{1,2}, 宋家万^{1,2},
郑为比^{1,2}, 陈言^{1,2}, 李真^{1,2}, 陈振强^{1,2}

(1. 广东省晶体与激光技术工程研究中心, 广东广州 510632;

2. 暨南大学理工学院光电工程系, 广东广州 510632)

摘要: 采用提拉法成功地生长了 Sm^{3+} 掺杂 CaDyAlO_4 晶体, 并对其可见光光学性能进行研究, 利用 Judd-Ofelt 理论, 得到强度参数、自发辐射概率及荧光分支比等重要光谱性能参数。该晶体在 353 nm 处吸收峰最强, 半高宽 (FWHM) 为 13 nm, 吸收截面为 $1.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 在 353 nm 激发下, 获得了 500 ~ 650 nm 的超宽带橙黄光发射, Dy^{3+} 离子和 Sm^{3+} 离子的主要发射峰分别位于 570 nm 和 620 nm 处, 发射截面分别为 $4.15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $4.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。上述结果表明, $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体可能是 500 ~ 650 nm 橙黄色调谐激光器的一种有前景的增益材料。

关键词: 激光晶体; Sm^{3+} 掺杂; Judd-Ofelt 理论; 橙黄光发射

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220164

Optical Properties of Visible Laser Crystal $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$

TAN Hui-yu^{1,2}, ZHANG Pei-xiong^{1,2*}, NIU Xiao-chen^{1,2}, SONG Jia-wan^{1,2},
ZHENG Wei-bi^{1,2}, CHEN Yan^{1,2}, LI Zhen^{1,2}, CHEN Zhen-qiang^{1,2}

(1. Guangdong Engineering Research Center of Crystal and Laser Technology, Guangzhou 510632, China;

2. Department of Optoelectronic Engineering, College of Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

* Corresponding Author, E-mail: pxzhang@jnu.edu.cn

Abstract: The Czochralski method was used to successfully grow the Sm^{3+} -doped CaDyAlO_4 crystal, and its optical properties in visible light were investigated. Important spectral performance parameters such as intensity parameters, spontaneous emission probability, and fluorescence branching ratio were obtained using the Judd-Ofelt theory. The crystal has a strong absorption peak at 353 nm, a full width at half maximum (FWHM) of 13 nm, and an absorption cross section of $9.76 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. When excited at 353 nm, an ultra-broadband orange-yellow emission from 500 nm to 650 nm is obtained, with Dy^{3+} ions and Sm^{3+} ions. The main emission peaks of Dy^{3+} ions and Sm^{3+} ions are at 570 nm and 620 nm, respectively, and the emission cross sections are $4.15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $4.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectively. The above findings suggest that $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ crystals could be a promising gain material for orange-yellow tunable lasers from 500 nm to 650 nm.

Key words: laser crystal; Sm^{3+} -doped; Judd-Ofelt theory; orange-yellow emission

收稿日期: 2022-04-29; 修订日期: 2022-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(51972149, 61935010, 51872307, 51702124); 广东省重点领域研发计划(2020B090922006)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China (51972149, 61935010, 51872307, 51702124); Key Research and Development Program of Guangdong Province (2020B090922006)

1 引 言

橙黄色激光(580~620 nm)因其在医学、天文学、遥感和视觉显示等领域的潜在应用而受到广泛关注^[1-5]。目前有多种成功产生橙黄色激光的方法,其中非线性频率转换是实现橙黄色激光的首选技术方法,该方法是通过两个单频 Nd:YAG 激光器在 1 064 nm 和 1 319 nm 处混频来实现^[6]。然而,由于多腔系统复杂、效率低下、成本高和缺乏适当的活性介质等缺点,仍然限制了新型固态橙黄色激光器的开发。近年来,由于 GaN 和 InGaN 半导体激光二极管(LD)在蓝色区域的改进,LD 泵浦可见激光增益介质已成为实现橙黄色激光的有效可行的途径^[7-8]。

在稀土离子中,Pr³⁺是最著名的用于产生可见发光的离子,但其对基质晶体的要求较高^[9-11](需具备低晶体场环境)。三价 Sm³⁺离子与三价 Pr³⁺离子有着相近发射波长,且三价 Sm³⁺的 5d 能级比 Pr³⁺的能级要求高。因此,在较强的晶场材料中,激发态吸收(ESA)更容易进入 Sm³⁺的 5d 能级。Sm³⁺掺杂晶体在 405 nm 附近具有相当大的吸收效率,由于其在 600 nm 附近⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}跃迁的强发射,被认为是 LD 泵浦橙黄激光器的优秀候选者^[12-15]。1979 年,Kazakov 等首次选用 Sm³⁺:TbF₃ 晶体作为增益介质,实现了工作波长为 593 nm 的激光输出^[16]。此后,具有可见光潜力的 Sm³⁺掺杂晶体引起了广泛的关注。特别是橙黄色激光发射晶体,如双硼酸盐晶体(Sm³⁺:Ca₃La₂(BO₃)₄)^[17]、氟化物晶体(Sm³⁺:BaY₂F₈ 和 Sm³⁺:LiYF₄)^[18-19]、镓酸盐晶体(Sm³⁺:Gd₃Ga₅O₁₂)^[20],但是这类材料存在一些问题,例如 Ca₃La₂(BO₃)₄ 的声子能量较大、BaY₂F₈ 和 LiYF₄ 和热机械性能较差、Gd₃Ga₅O₁₂ 的原料 Ga₂O 在生长过程中易挥发。因此,迫切需要寻找具有更优异的物理和化学性能的新的基质晶体材料。

ABCO₄(其中 A=Ca, Sr; B=稀土元素; C=Al, Ga)化合物结晶为类钙钛矿相,具有四方 K₂NiF₄ 结构^[21-23]。由于具有合适的介电性能和相匹配的晶格,它们可以用作高温超导薄膜的衬底^[24-25]。近年来,掺杂 Yb³⁺离子的 CaYAlO₄ 和 CaGdAlO₄ 晶体因其宽光谱和良好的导热性能,已被开发用于高功率超快激光介质^[26-27]。CaDyAlO₄ 的结构与 CaGdAlO₄ 和 CaYAlO₄ 的结构相同,在这种结构中,铝与氧原

子进行八面体配位,得到的 AlO₆ 八面体形成骨架结构, Ca²⁺ 和 Dy³⁺ 离子随机分布于 AlO₆ 八面体层间^[28]。此外,通过在 CaDyAlO₄ 晶体中掺入 Sm³⁺ 发光离子,基质材料中的自激活 Dy³⁺ 离子可以作为 Sm³⁺ 离子的敏化剂,在一定的激发条件下可以有效提高 Sm³⁺:⁴G_{5/2} 能级泵浦效率,从而增强 Sm³⁺ 离子橙黄色荧光(580~620 nm)。本文采用单晶提拉法成功地生长了 Sm³⁺ 掺杂 CaDyAlO₄ 晶体,获得了 500~650 nm 的超宽带橙黄光发射。通过 Judd-Ofelt 理论分析并计算了 Sm³⁺:CaDyAlO₄ 晶体的 J-O 参数、荧光分支比和发射截面。研究了 Sm³⁺ 离子和 Dy³⁺ 离子之间的能量转移,通过 XRD、ICP、吸收光谱、发射光谱和荧光寿命对其性能进行了表征。结果表明,Sm³⁺ 离子的橙黄色荧光发射带宽因 Dy³⁺ 离子的敏化作用和 Dy³⁺:⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 的同时跃迁而增强和展宽,意味着 Sm³⁺:CaDyAlO₄ 晶体可能是有希望应用于橙黄色调谐激光的增益材料。

2 实 验

2.1 晶体生长

本文采用提拉法成功地生长了 Sm³⁺ 单掺杂的 CaDyAlO₄ 晶体。按照 Sm_{0.14}CaDy_{0.86}AlO₄ 的化学式计量称取高纯度的 Sm₂O₃(99.99%)、Dy₂O₃(99.99%)、CaCO₃(99.99%) 和 Al₂O₃(99.99%) 粉末原料进行晶体生长。首先精确称量并充分混合粉末材料,将原料放置混料机搅拌 24 h,充分混合后,压制成圆块;之后在马弗炉中加热至 1 200 °C,烧结 20 h 后除去二氧化碳,形成多晶粉末。将多晶粉末装入 Φ60 mm 的圆柱形铍金坩埚中,然后放入单晶提拉炉,在氮气环境下经试晶、缩颈、放肩、等径和收尾等过程,最终得到 Sm³⁺:CaDyAlO₄ 晶体。等径过程中的提拉速度为 1.0~1.5 mm/h,

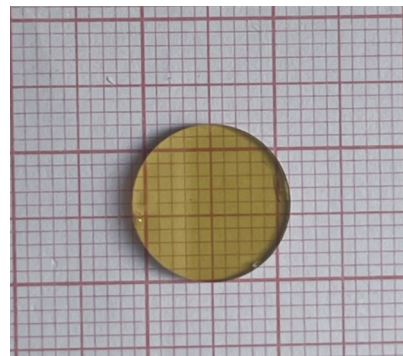


图 1 Sm³⁺:CaDyAlO₄ 单晶

Fig.1 Sm³⁺:CaDyAlO₄ single crystal

旋转速度为 10~20 r/min。生长结束后,以 30~40 °C/h 的速率将生长的晶体冷却到室温,生长得到的晶体如图 1 所示,尺寸为 $\Phi 12 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

2.2 结构分析和光谱测量

晶体生长完成后,对样品进行切割和抛光,以进行进一步的光学测量。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定了晶体中 Sm^{3+} 离子的浓度。利用 Cu-K α 辐射,在 Rigaku Miniflex 600 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)上进行了晶体结构鉴定。使用紫外-可见-近红外分光光度计(UV-3150,岛津,日本)测量晶体在 350~2 000 nm 波段的吸收光谱。采用 FLSP920 爱丁堡荧光光谱仪测量晶体的荧光光谱、激发光谱和荧光衰减曲线。所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

根据 ICP-AES 测量结果, $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体中 Sm^{3+} 的掺杂浓度为 13.79% ($1.75 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$)。通过以下计算公式 $K_{\text{eff}}=c_1/c_2$, 算出稀土离子在晶体中的分凝系数,其中 c_1 是生长晶体中的掺杂离子浓度, c_2 是原料中的掺杂离子浓度^[29]。计算了 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体中 Sm^{3+} 离子的 K_{eff} 值为 0.985, 与 $\text{Sm}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体 (K_{eff} 为 0.643) 相比较更接近 1。有效的分凝系数与掺杂离子以及主体离子的半径密切相关, Sm^{3+} (0.095 8 nm) 的离子半径与 Dy^{3+} (0.091 2 nm) 相近, 表明 Sm^{3+} 离子在 CaDyAlO_4 晶体中易于掺杂。图 2 显示了 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体的 XRD 图谱以及 JCPDS 数据库 (No. 24-0188) 中 CaDyAlO_4 的标准图谱。从图 2 中可以看出没

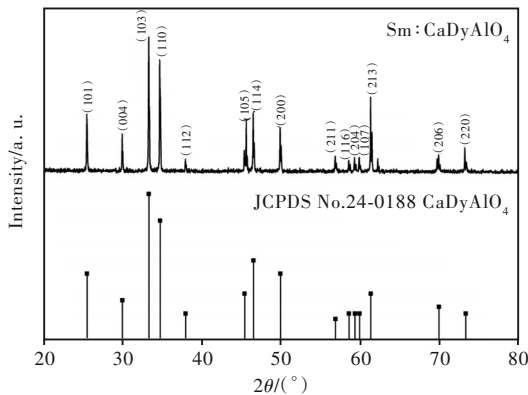


图 2 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 单晶的 XRD 图谱和数据库 JCPDS 24-0188 (CaDyAlO_4)

Fig.2 X-ray diffraction pattern of $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ single crystal and database JCPDS 24-0188 (CaDyAlO_4)

有相变,这表明 Sm^{3+} 离子掺杂后, CaDyAlO_4 晶体的基本结构没有改变。经过计算,得到的晶胞参数为 $a=b=0.365\ 07 \text{ nm}$, $c=1.192\ 04 \text{ nm}$, 空间群为 $I4/mmm$, 表明 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体具有四方相晶体结构。

3.2 吸收光谱与 Judd-Ofelt 理论分析

图 3 是生长的 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体样品在 350~2 000 nm 波段的吸收光谱。图中显示并标记了 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 离子从基态到相应激发态的本征吸收跃迁。 Dy^{3+} 离子相关的 10 个特征吸收峰的中心波长大约在 353, 364, 387, 424, 452, 759, 806, 913, 1 294, 1 638 nm, 对应于 Dy^{3+} 离子从基态 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 到激发态 ${}^6\text{P}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{3/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{5/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{11/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{9/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{11/2}$ 的跃迁。而 Sm^{3+} 离子相关的 6 个特征吸收峰的中心波长大约在 407, 477, 1 101, 1 263, 1 387, 1 496 nm, 对应于 Sm^{3+} 离子从基态 ${}^6\text{H}_{5/2}$ 到激发态 (${}^6\text{P}$, ${}^4\text{P}$) $_{5/2}$ + ${}^4\text{L}_{13/2}$ + ${}^4\text{F}_{7/2}$ + ${}^6\text{P}_{3/2}$ + ${}^4\text{K}_{11/2}$ + ${}^4\text{L}_{15/2}$ + ${}^4\text{G}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{13/2}$ + ${}^4\text{I}_{11/2}$ + ${}^4\text{I}_{9/2}$ + ${}^4\text{M}_{15/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{9/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{5/2}$ 和 ${}^6\text{F}_{3/2}$ 的跃迁。图中吸收峰波长中心与其他报道的 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 单掺杂晶体匹配^[30-33], 这表明稀土离子已均匀地掺入到所生长的 CaDyAlO_4 晶体中。最大吸收峰的中心波长在 353 nm, 适合紫外激光二极管泵浦。在 353 nm 处, 吸收峰的半高全宽 (FWHM) 为 13 nm, 通过公式 (1) 计算得到的吸收截面为 $1.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$:

$$\sigma_{\text{ab}} = \frac{\alpha}{N}, \quad (1)$$

其中, σ_{ab} 为吸收截面, α 为吸收系数, N 为 Sm^{3+} 在 CaDyAlO_4 晶体中稀土离子的掺杂浓度。

Judd-Ofelt (J-O) 理论^[34-35] 是一种比较有效的计算稀土发光强度的方法, 通常用于分析稀土离子的重要光谱和发光参数, 被人们广泛使用。它是通过吸收光谱来计算 Judd-Ofelt 线强度和强度参数 ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$)。测量的线振子强度 S_{exp} 为:

$$S_{\text{exp}} = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \int \sigma_{\text{ab}}(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

其中 e 、 c 、 h 分别为电子的电量、真空中的光速和普朗克常数, n 为晶体的折射率 ($n=1.92$)^[36], J 为基态能级的总角动量值, $\bar{\lambda}$ 是跃迁的平均波长, $\sigma_{\text{ab}}(\lambda)$ 为波长 λ 处的吸收截面。跃迁线振子强度 S_{cal} 可以通过下式计算出:

$$S_{\text{cal}} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (S, L) J \| U^{(\lambda)} \| (S', L') J' \rangle \right|^2, \quad (3)$$

其中 $\langle (S, L) J \| U^{(\lambda)} \| (S', L') J' \rangle$ 为约化矩阵元。表 1

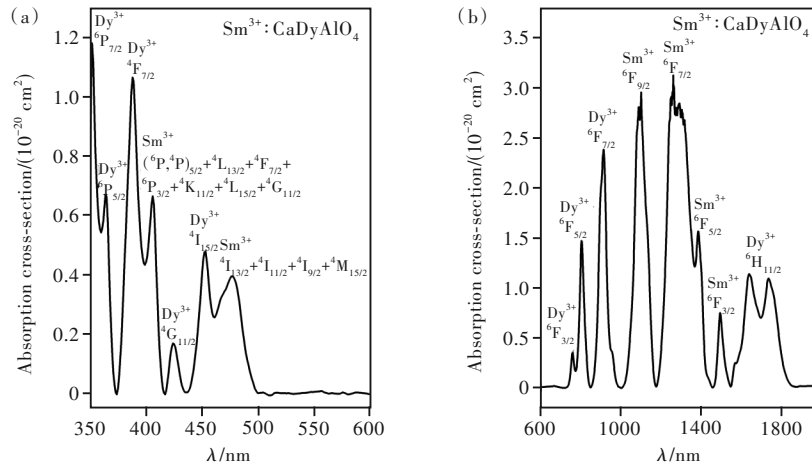


图 3 Sm³⁺:CaDyAlO₄单晶在 350 ~ 2 000 nm 范围内的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of Sm³⁺:CaDyAlO₄ single crystal in the range of 350–2 000 nm

表 1 Sm³⁺:CaDyAlO₄晶体的中心波长、测量(S_{exp})和计算(S_{cal})的线强度

Tab. 1 Sm³⁺:CaDyAlO₄ crystal central wavelength, measured(S_{exp}) and calculated(S_{cal}) line intensity

	Absorption	Wavelegh/nm	FWHM/nm	S _{exp} /(10 ⁻²⁰ cm ²)	S _{cal} /(10 ⁻²⁰ cm ²)
Sm ³⁺	⁶ H _{5/2} → ⁶ F _{3/2}	1 496	29	0. 563	0. 554
	⁶ H _{5/2} → ⁶ F _{9/2}	1 101	68	6. 243	6. 128
	⁶ H _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	477	26	0. 667	1. 264
	⁶ H _{5/2} → ⁴ F _{7/2}	407	11	0. 542	0. 44
	⁶ H _{15/2} → ⁶ F _{7/2}	913	41	0. 188	0. 176
	⁶ H _{15/2} → ⁶ F _{5/2}	806	26	0. 05	0. 08
	⁶ H _{15/2} → ⁶ F _{3/2}	759	20	0. 015	0. 014
Dy ³⁺	⁶ H _{15/2} → ⁴ I _{5/2}	452	15	0. 021	0. 021
	⁶ H _{15/2} → ⁴ G _{11/2}	424	9	5. 418×10 ⁻³	1. 57×10 ⁻³
	⁶ H _{15/2} → ⁴ F _{7/2}	387	13	0. 057	0. 012
	⁶ H _{15/2} → ⁶ P _{5/2} + ⁴ D _{3/2} + ⁴ M _{19/2}	364	8	0. 022	0. 016
	⁶ H _{15/2} → ⁶ P _{7/2}	353	8	0. 036	0. 046

是 Sm³⁺:CaDyAlO₄晶体实验和计算的线强度。利用公式(2)获得实验线强度 S_{exp}后,再对公式(3)进行最小二乘法拟合,计算 Sm³⁺和 Dy³⁺离子的强度参数 Ω₂、Ω₄、Ω₆(见表 2)。一般来说,Ω₂反映了稀土配位场的对称性和局域环境有序性^[37],Ω₂越低,离子位置越中心对称,配体化学键的离子含量越高。Ω₄和 Ω₆是结构相关参数,取决于玻璃主体的刚度和粘度等体积性质,Ω₄/Ω₆之比用于表征光谱质量^[14,38]。如表 2 所示,Sm³⁺:CaDyAlO₄晶体中 Sm³⁺离子的 Ω₂强度参数较低,代表着 Sm³⁺离子位点周围的对称性高,而其 Ω₄/Ω₆较低,表明生长晶体的刚度小于 Sm³⁺掺杂的 Sm³⁺:YAP^[39]、Sm³⁺:GGG^[13]、Sm³⁺:CaNb₂O₆^[40]、Sm³⁺:CNGG^[41]、Sm³⁺:CLNGG^[41]晶体。

将拟合计算得到的 Ω_i(i = 2,4,6)代入到公式(4)中,可以估计出自发辐射跃迁几率 A_{J₁J₂}^[42]:

表 2 Sm³⁺:CaDyAlO₄晶体的 Judd-Ofelt 参数(Ω_{2,4,6})

Tab. 2 Judd-Ofelt parameters (Ω_{2,4,6}) of Sm³⁺:CaDyAlO₄ crystal

Crystal	Ω _{2,4,6} /(10 ⁻²⁰ cm ²)			Ω ₄ /Ω ₆	Ref.
	Ω ₂	Ω ₄	Ω ₆		
Sm ³⁺ :YAP	2.28	1.62	2.21	0.73	[39]
Sm ³⁺ :GGG	3.90	2.48	1.83	1.36	[13]
Sm ³⁺ :CaNb ₂ O ₆	6.33	6.49	3.72	1.74	[40]
Sm ³⁺ :CNGG	3.06	3.89	2.60	1.50	[41]
Sm ³⁺ :CLNGG	4.19	4.40	2.49	1.77	[41]
Sm ³⁺ :CaDyAlO ₄	1.37	2.61	17.80	0.15	This work
Dy ³⁺ :LiYF ₄	2.01	1.34	2.39	0.56	[45]
Dy ³⁺ :YVO ₄	6.59	3.71	1.74	2.13	[46]
Dy ³⁺ :YAP	3.93	1.64	3.79	0.43	[47]
Dy ³⁺ :LiLuF ₄	2.04	0.91	1.09	0.83	[48]
Dy ³⁺ :Lu ₂ O ₃	4.86	2.02	1.76	1.15	[32]
Sm ³⁺ :CaDyAlO ₄	0.77	0.08	0.23	0.36	This work

$$A_{J,J'} = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3 (2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right], \quad (4)$$

其中, S_{ed} 和 S_{md} 分别为电子偶极子和磁偶极子贡献, 可描述为:

$$S_{\text{ed}} = \sum_{l=2,4,6} \Omega_l \left| \langle (S, L)J \| U^{(l)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2, \quad (5)$$

$$S_{\text{md}} = \frac{h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \left| \langle (S, L)J \| L + 2S \| (S', L')J' \rangle \right|^2, \quad (6)$$

在自发辐射跃迁几率 $A_{J,J'}$ 的基础上, 根据公式 (7)、(8) 可以进一步得到荧光分支比 (β) 和激发态 J 的辐射寿命 (τ_{rad})^[43-44]:

$$\beta = \frac{A_{J,J'}}{\sum_{J'} A(J, J')}, \quad (7)$$

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J, J')}, \quad (8)$$

$\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体不同能级跃迁的辐射跃迁几率、荧光分支比和发射寿命见表 3。荧光分支比 β

表 3 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体不同跃迁能级的计算辐射跃迁速率、荧光分支比和辐射寿命

Tab. 3 Calculation of radiation transition rate, fluorescence branching ratio and radiation lifetime of $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ crystal at different transition energy levels

	$J' \rightarrow J$	λ / nm	$A_{\text{ed}} / \text{s}^{-1}$	$\beta / \%$	$\tau_{\text{rad}} / \text{ms}$	
Sm^{3+}	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$				1.06	
	${}^6\text{F}_{11/2}$	1 334	0.839	0.26		
	${}^6\text{F}_{9/2}$	1 111	0.799	0.25		
	${}^6\text{F}_{7/2}$	1 000	2.004	0.7		
	${}^6\text{F}_{5/2}$	917	4.25	1.3		
	${}^6\text{F}_{3/2}$	900	0.561	0.18		
	${}^6\text{H}_{15/2}$	870	1.246	0.4		
	${}^6\text{F}_{1/2}$	781	0.658	0.21		
	${}^6\text{H}_{13/2}$	763	13.782	4.3		
	${}^6\text{H}_{11/2}$	699	27.736	8.7		
	${}^6\text{H}_{9/2}$	637	66.41	20.9		
	${}^6\text{H}_{7/2}$	582	196.343	61.8		
	${}^6\text{H}_{5/2}$	556	3.334	1		
	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$					0.64
		${}^6\text{F}_{3/2}$	1 282	0.012	0.04	
${}^6\text{F}_{5/2}$		1 163	1.118	0.89		
${}^6\text{F}_{7/2}$		1 020	0.416	0.29		
${}^6\text{H}_{5/2}$		926	0.259	0.18		
Dy^{3+}	${}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$	826	2.454	1.7		
	${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$	763	4.674	3.3		
	${}^6\text{H}_{11/2}$	667	9.689	6.8		
	${}^6\text{H}_{13/2}$	568	100.329	70.8		
	${}^6\text{H}_{15/2}$	481	22.659	16		

与辐射寿命 τ_{rad} 与发射跃迁的激光功率有关。一般地, β 值越高代表激光可操作性越高。 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁的荧光分支比最高, 为 61.8%。 $\text{Sm}:\text{LiLuF}_4$ 中 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁的荧光分支比为 44.57%, 获得了 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁的有效激光操作, 表明 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁是可能产生橙黄色激光的有希望的通道。

3.3 荧光发射性能

图 4 显示了 353 nm 激发的 450~800 nm 范围内 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体的室温荧光光谱, 有 7 个发射峰, 以 513, 620, 710 nm 为中心的发射带对应于 $\text{Sm}^{3+}: {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}, {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}, {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 跃迁; 以 460, 570, 684, 766 nm 为中心的发射带对应于 $\text{Dy}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}, {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}, {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁。其中, $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体中 Dy^{3+} 和 Sm^{3+} 的强发射峰分别位于 570 nm 和 620 nm 处, 有望获得橙黄色激光输出。作为评价光致发光性能的重要参数, 受激发射截面可用 Fuchtbauer-Ladenburg 方程计算^[49]:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_r \int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (9)$$

其中, β 是荧光分支比, τ_r 是辐射寿命, c 是真空中光速, n 是折射率。 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体在 570 nm 和 620 nm 处的峰值发射截面分别为 $4.15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $4.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

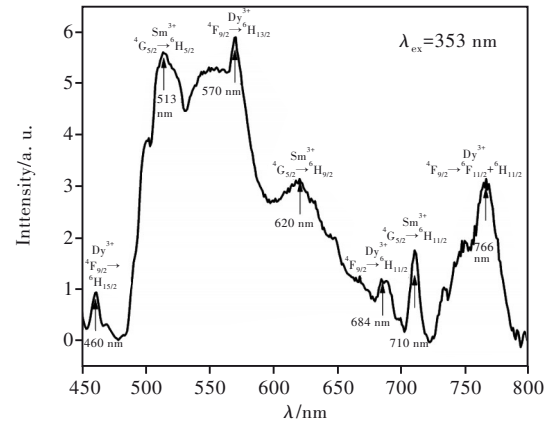


图 4 $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ 晶体在 353 nm 激发下的荧光光谱
Fig.4 Fluorescence spectra of $\text{Sm}^{3+}:\text{CaDyAlO}_4$ crystal at 353 nm excitation

为了阐明荧光行为, 分析了 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 离子之间的能量转移机制。如图 5, 基态 $\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{15/2}$ 能级先通过 353 nm 泵浦跃迁到激发态 $\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{P}_{7/2}$ 能级 ($\text{GSA}: \text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{15/2} + 353 \text{ nm} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$), 然后根据 Dy^{3+} :

${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ 非辐射跃迁到 ${}^4F_{9/2}$ 能级。 Dy^{3+} 离子 ${}^4F_{9/2}$ 能级的一部分将主要辐射跃迁至 ${}^6H_{9/2}$ 、 ${}^6H_{11/2}$ 、 ${}^6H_{13/2}$ 和 ${}^6H_{15/2}$ 能级,分别得到 766, 684, 570, 460 nm 的发射。通过掺杂 Sm^{3+} 发光离子, $CaDyAlO_4$ 基质材料中的 Dy^{3+} 离子作为 Sm^{3+} 离子的敏化剂, 在 353 nm 泵浦下, Dy^{3+} 离子 ${}^4F_{9/2}$ 能级上的其他粒子会通过能量转移传递到 Sm^{3+} 离子的 ${}^4G_{5/2}$ 能级。 Dy^{3+} 离子 ${}^4F_{9/2}$ 能级高于 Sm^{3+} 离子的 ${}^4G_{5/2}$ 能级约 2 800 cm^{-1} , 因此, 从 $Dy^{3+}: {}^4F_{9/2}$ 到 $Sm^{3+}: {}^4G_{5/2}$ 的能量转移几乎是不可逆的。能量转移使得 $Sm^{3+}: {}^4G_{5/2}$ 态的离子数积累, 同时, $Sm^{3+}: {}^6P_{3/2}$ 能级中的离子将非辐射衰减到 $Sm^{3+}: {}^4G_{5/2}$ 能级, 随后, 由于 $Sm^{3+}: {}^4G_{5/2}$ 辐射跃迁到 ${}^6H_{11/2}$ 和 ${}^6H_{7/2}$ 能级, 产生了 710 nm 和 620 nm 的发射。

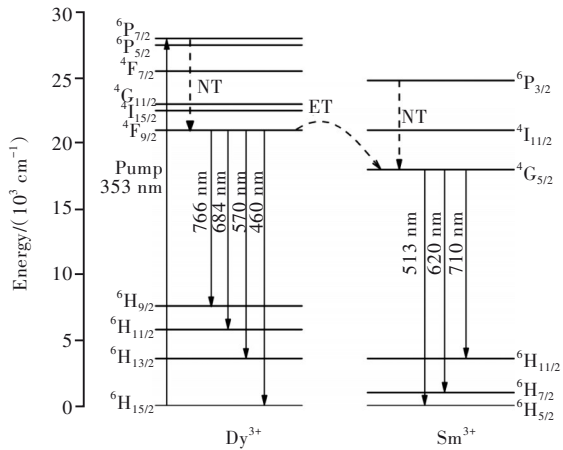


图 5 $Sm^{3+}: CaDyAlO_4$ 晶体中的简化能级和能量转移图, NT: 非辐射跃迁, ET: 能量转移。

Fig.5 Simplified energy levels and energy transfer in $Sm^{3+}: CaDyAlO_4$ crystal, NT: non-radiative transition, ET: energy transfer.

3.4 激发光谱与荧光寿命

对 570 nm 的发射峰进行激发谱测试, 结果如图 6(a) 所示, 其激发峰分别位于 347 nm 和 435 nm 附近, 与 353 nm、424 nm 的吸收峰位接近。其中, 以 347 nm 处的激发峰最强, 对应于 $Dy^{3+}: {}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ 跃迁, 是 Dy^{3+} 的特征吸收峰。对 620 nm 的发射峰进行激发谱测试, 结果如图 6(b) 所示, 其中有两个激发峰分别位于 416 nm 和 460 nm 附近, 与 407 nm 和 452 nm 的吸收峰位接近。

室温下, 对激发态 $Dy^{3+}: {}^4F_{9/2}$ ($\lambda_{ex}=347\text{ nm}$, $\lambda_{em}=570\text{ nm}$) 和 $Sm^{3+}: {}^4G_{5/2}$ ($\lambda_{ex}=436\text{ nm}$, $\lambda_{em}=620\text{ nm}$) 的荧光衰减曲线进行了研究。如图 7 所示, 用双指数函数对曲线进行拟合, 分别得到 1.4 μs 和 4.2

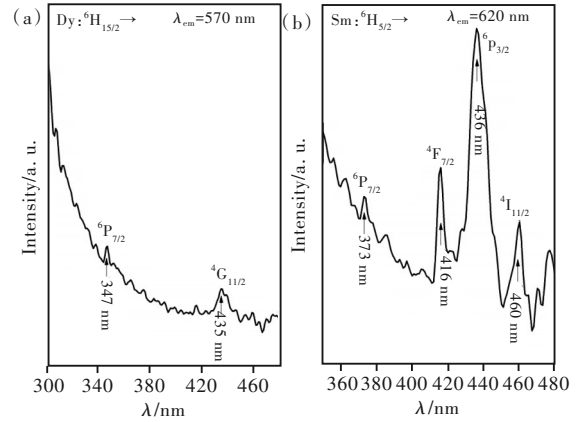


图 6 $Sm^{3+}: CaDyAlO_4$ 晶体的激发光谱

Fig.6 Excitation spectra of $Sm^{3+}: CaDyAlO_4$ crystal

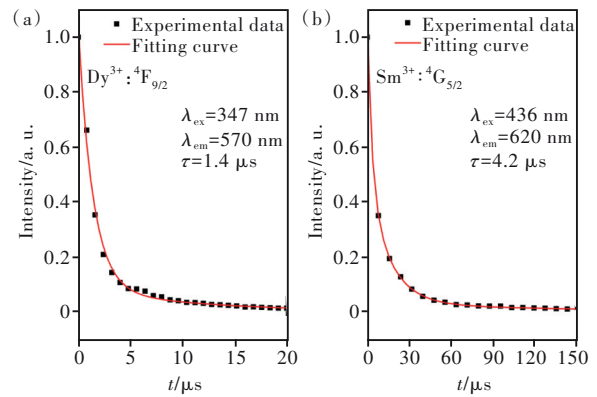


图 7 室温下 $Sm^{3+}: CaDyAlO_4$ 晶体的荧光衰减曲线

Fig.7 Fluorescence attenuation curve of $Sm^{3+}: CaDyAlO_4$ crystal at room temperature

μs 的荧光寿命。

4 结 论

本文采用提拉法生长了 $Sm^{3+}: CaDyAlO_4$ 单晶, XRD 结果表明没有发生相变。吸收光谱测量表明, 353 nm 处的吸收最强, 该吸收峰的半高全宽(FWHM)为 13 nm, 吸收截面为 $1.11 \times 10^{-20} cm^2$; 在荧光发射方面, Dy^{3+} 离子和 Sm^{3+} 离子的发射峰分别位于 570 nm 和 620 nm, 发射截面分别为 $4.15 \times 10^{-20} cm^2$ 和 $4.03 \times 10^{-20} cm^2$ 。此外, 还监测了 570 nm 和 620 nm 处的激发光谱, 并对其谱峰的跃迁进行了指认。综上所述, $Sm^{3+}: CaDyAlO_4$ 单晶具有较好的光谱性能, 作为具有潜在应用的激光材料, 有望实现 570 nm 和 620 nm 波段的橙黄光发射。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220164>.

参 考 文 献:

- [1] HIGUCHI M, SASAKI R, TAKAHASHI J, *et al.* Float zone growth of Dy:GdVO₄ single crystals for potential use in solid-state yellow lasers [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311(21): 4549-4552.
- [2] XU B, LIU Z, XU H, *et al.* Highly efficient InGaN-LD-pumped bulk Pr:YLF orange laser at 607 nm [J]. *Opt. Commun.*, 2013, 305: 96-99.
- [3] STARECKI F, BOLAÑOS W, BRAUD A, *et al.* Red and orange Pr³⁺:LiYF₄ planar waveguide laser [J]. *Opt. Lett.*, 2013, 38(4): 455-457.
- [4] CHOGE D K, CHEN H X, GUO L, *et al.* Double-pass high-efficiency sum-frequency generation of a broadband orange laser in a single MgO:PPLN crystal [J]. *Opt. Mater. Express*, 2019, 9(2): 837-844.
- [5] CAVALLI E, BOVERO E, BELLETTI A, *et al.* Optical spectroscopy of CaMoO₄:Dy³⁺ single crystals [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, 14(20): 5221-5228.
- [6] GRANADOS E, PASK H M, SPENCE D J, *et al.* Synchronously pumped continuous-wave mode-locked yellow Raman laser at 559 nm [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(2): 569-574.
- [7] LIANG F, YANG J, ZHAO D G, *et al.* Room-temperature continuous-wave operation of GaN-based blue-violet laser diodes with a lifetime longer than 1 000 h [J]. *J. Semicond.*, 2019, 40(2): 022801-1-4.
- [8] WANG Z Y, WANG Y Q, SUN Y J, *et al.* Polarized spectral properties of Sm³⁺:CaYAlO₄ crystal [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 115: 111066-1-6.
- [9] 熊建辉, 王昊宇, 杨晨乐, 等. K₂LaBr₅:Pr 晶体的生长及发光性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(8): 1402-1407.
XIONG J H, WANG H Y, YANG C L, *et al.* Growth and luminescence properties of K₂LaBr₅:Pr crystal [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2021, 50(8): 1402-1407. (in Chinese)
- [10] 赖昌, 王广川. YAlO₃ 晶体中 Pr³⁺ 的 4f² 能级 [J]. *发光学报*, 2011, 32(9): 885-889.
LAI C, WANG G C. The 4f² energy levels of Pr³⁺ doped YAlO₃ crystal [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(9): 885-889. (in Chinese)
- [11] 时秋峰, 王磊, 郭海洁, 等. 真空紫外光及 X 射线激发下 Pr³⁺ 掺杂 Ba₃La(PO₄)₃ 发光性质 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1756-1762.
SHI Q F, WANG L, GUO H J, *et al.* Luminescence properties of Pr³⁺ doped in Ba₃La(PO₄)₃ with vacuum ultraviolet and X-ray excitation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1756-1762. (in Chinese)
- [12] KAMINSKII A A. Laser crystals and ceramics: recent advances [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2007, 1(2): 93-177.
- [13] LIU W P, ZHANG Q L, SUN D L, *et al.* Crystal growth and spectral properties of Sm:GGG crystal [J]. *J. Cryst. Growth*, 2011, 331(1): 83-86.
- [14] XU X D, HU Z W, LI R J, *et al.* Polarized spectral properties of Sm:CaGdAlO₄ crystal for reddish-orange laser [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 69: 333-338.
- [15] 徐杰, 宋青松, 刘坚, 等. Sm:YAG/Sm:Y₃ScAl₄O₁₂ 单晶光纤的生长及光谱性能 [J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(7): 1391-1396.
XU J, SONG Q S, LIU J, *et al.* Growth and spectral properties of Sm³⁺-doped YAG and Y₃ScAl₄O₁₂ single crystal fibers [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2021, 50(7): 1391-1396. (in Chinese)
- [16] KAZAKOV B N, ORLOV M S, PETROV M V, *et al.* Induced emission of Sm³⁺ ions in the visible region of the spectrum [J]. *Opt. Spectrosc.*, 1979, 47(6): 676-677.
- [17] WANG Y Q, CHEN A X, TU C Y. Growth and polarized spectral properties of Sm³⁺ doped in Ca₃La₂(BO₃)₄ crystal [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 47: 561-565.
- [18] PUGH-THOMAS D. Spectroscopic properties and Judd-Ofelt analysis of BaY₂F₈:Sm³⁺ [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2014, 31(8): 1777-1785.
- [19] WANG G Q, LIN Y F, GONG X H, *et al.* Polarized spectral properties of Sm³⁺:LiYF₄ crystal [J]. *J. Lumin.*, 2014, 147: 23-26.
- [20] LISIECKI R, RYBA-ROMANOWSKI W, SOLARZ P, *et al.* Effect of temperature on optical spectra and relaxation dynamics of Sm³⁺ in Gd₃Ga₅O₁₂ single crystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 582: 208-212.

- [21] WOENSDRECHT C F, JANSSEN H W M, GLOUBOKOV A, *et al.* Growth morphology of tetragonal ABCO₄ compounds: theory and observations on Czochralski grown crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 1997, 171(3-4): 392-400.
- [22] PETIT J, GOLDNER P, VIANA B. Laser emission with low quantum defect in Yb:CaGdAlO₄ [J]. *Opt. Lett.*, 2005, 30(11): 1345-1347.
- [23] SHANNON R D, OSWALD R A, PARISE J B, *et al.* Dielectric constants and crystal structures of CaYAlO₄, CaNdAlO₄, and SrLaAlO₄, and deviations from the oxide additivity rule [J]. *J. Solid State Chem.*, 1992, 98(1): 90-98.
- [24] CHEN G X, GE Y J, BI C Z, *et al.* Far-infrared optical properties of SrLaAlO₄ single crystal [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95(7): 3417-3421.
- [25] BERKOWSKI M, PAJACZKOWSKA A, GIERL/OWSKI P, *et al.* CaNdAlO₄ perovskite substrate for microwave and far-infrared applications of epitaxial high T_c superconducting thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57(6): 632-634.
- [26] SÉVILLANO P, GEORGES P, DRUON F, *et al.* 32-fs Kerr-lens mode-locked Yb:CaGdAlO₄ oscillator optically pumped by a bright fiber laser [J]. *Opt. Lett.*, 2014, 39(20): 6001-6004.
- [27] TAN W D, TANG D Y, XU X D, *et al.* Femtosecond and continuous-wave laser performance of a diode-pumped Yb³⁺:CaYAlO₄ laser [J]. *Opt. Lett.*, 2011, 36(2): 259-261.
- [28] GUO F Y, XIE Q, QIU L Q, *et al.* Growth, magnetic and magneto-optical properties of CaDyAlO₄ crystals [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 112: 110719-1-6.
- [29] BURTON J A, PRIM R C, SLICHTER W P, *et al.* The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(11): 1987-1991.
- [30] LIU Q, XU J D, ZHANG P X, *et al.* Enhanced yellow emission of Sm³⁺ via Ce³⁺→Sm³⁺ energy transfer in Gd_{0.1}Y_{0.9}AlO₃ crystal [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227: 117533.
- [31] LIU J, SONG Q S, LI D Z, *et al.* Growth and red-orange emission of Sm³⁺ doped SrAl₁₂O₁₉ single crystals [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 101: 109754-1-5.
- [32] SHI J J, LIU B, WANG Q G, *et al.* Crystal growth, spectroscopic characteristics, and Judd-Ofelt analysis of Dy:Lu₂O₃ for yellow laser [J]. *Chin. Phys. B*, 2018, 27(7): 077802-1-6.
- [33] PAN Y X, ZHOU S D, LI D Z, *et al.* Growth and optical properties of Dy:Y₃Al₅O₁₂ crystal [J]. *Phys. B Condens. Matter*, 2018, 530: 317-321.
- [34] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3): 750-761.
- [35] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3): 511-520.
- [36] KUSTOV E F, PETROV V P, PETROVA D S, *et al.* Absorption and luminescence spectra of Nd³⁺ and Er³⁺ ions in monocrystals of CaYAlO₄ [J]. *Phys. Status Solidi A*, 1977, 41(2): 379-383.
- [37] WANG C, XIA H P, FENG Z G, *et al.* Infrared spectral properties for α-NaYF₄ single crystal of various Er³⁺ doping concentrations [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2016, 82: 157-162.
- [38] LIU J, SONG Q S, LI D Z, *et al.* Crystal growth and spectroscopic characterization of Sm:LaMgAl₁₁O₁₉ crystal [J]. *J. Lumin.*, 2019, 215: 116701-1-6.
- [39] LIU B, WANG Q G, XU X D, *et al.* Polarized spectral properties of Sm:YAlO₃ single crystal for reddish-orange laser [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 99: 109510-1-5.
- [40] DI J Q, XU X D, XIA C T, *et al.* Crystal growth and optical properties of Sm:CaNb₂O₆ single crystal [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 536: 20-25.
- [41] GHEORGHE C, HAU S, GHEORGHE L, *et al.* Optical properties of Sm³⁺ doped Ca₃(Nb, Ga)₅O₁₂ and Ca₃(Li, Nb, Ga)₅O₁₂ single crystals [J]. *J. Lumin.*, 2017, 186: 175-182.
- [42] HE W Y, WANG X F, ZHENG J, *et al.* Optical property of Dy³⁺- and Ce³⁺-doped Si-B-Na-Sr glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97(6): 1750-1755.
- [43] LIN H, PUN E Y B, MAN S Q, *et al.* Optical transitions and frequency upconversion of Er³⁺ ions in Na₂O·Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glasses [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, 18(5): 602-609.
- [44] 廖家裕, 陈鸿玲, 牛晓晨, 等. 新型中红外激光晶体 Er³⁺/Ho³⁺/Eu³⁺:PbF₂ 的生长和性能 [J]. *发光学报*, 2021, 42(12): 1852-1862.
- LIAO J Y, CHEN H L, NIU X C, *et al.* Growth and properties of novel mid-infrared laser crystal Er³⁺/Ho³⁺/Eu³⁺:PbF₂ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(12): 1852-1862. (in Chinese)

- [45] BRIK M G, ISHII T, TKACHUK A M, *et al.* Calculations of the transitions intensities in the optical spectra of $\text{Dy}^{3+}:\text{LiYF}_4$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 374(1-2): 63-68.
- [46] CAVALLI E, BETTINELLI M, BELLETTI A, *et al.* Optical spectra of yttrium phosphate and yttrium vanadate single crystals activated with Dy^{3+} [J]. *J. Alloys Compd.*, 2002, 341(1-2): 107-110.
- [47] LIU B, SHI J J, WANG Q G, *et al.* Crystal growth and yellow emission of $\text{Dy}:\text{YAlO}_3$ [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 72: 208-213.
- [48] BIGOTTA S, TONELLI M, CAVALLI E, *et al.* Optical spectra of Dy^{3+} in KY_3F_{10} and LiLuF_4 crystalline fibers [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(1): 13-17.
- [49] XU R R, TIAN Y, HU L L, *et al.* Enhanced emission of 2.7 μm pumped by laser diode from $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -codoped germanate glasses [J]. *Opt. Lett.*, 2011, 36(7): 1173-1175.



谭慧瑜(1997-),女,广东开平人,硕士研究生,2020年于广东技术师范大学获得学士学位,主要从事激光与光电功能晶体材料的研究。

E-mail: thy@stu2020.jnu.edu.cn



张沛雄(1987-),男,广东潮州人,博士,副研究员,2016年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事激光与光电功能晶体材料的研究。

E-mail: pxzhang@jnu.edu.cn