



Nd³⁺ 在 LaMgAl₁₁O₁₉ 晶体中的光谱特性

张秀荣 马笑山 沈雅芳 徐 军 张新民
(中国科学院上海光机所)

Spectroscopic properties of Nd³⁺ in LaMgAl₁₁O₁₉ crystals

Zhang Xiurong, Ma Xiaoshan, Shen Yafang, Xu Jun, Zhang Xinmin
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: The spectroscopic and lasing properties of Nd³⁺ in LaMgAl₁₁O₁₉ crystals were investigated experimentally. The absorption spectrum, fluorescence, polarization spectrum and fluorescence lifetime were measured. An advantage is that the concentration quenching of Nd³⁺ luminescence is quite weak, and the doping concentration can be up to a higher value. Laser output has been obtained from the crystal at 1.054 μm.

Key words: spectroscopic properties, fluorescence lifetime, quantum efficiency, concentration quenching

一、前 言

已获得广泛应用的铝酸盐激光晶体, 如 YAG:Nd³⁺、YAP:Nd³⁺ 有许多优点, 但它们的 Nd³⁺ 离子发光浓度猝灭效应严重, 限制了掺杂浓度。YAG:Nd³⁺ 只能掺入约 $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。为了探索高 Nd³⁺ 浓度的激光晶体, 法国科学家在 1981 年制备了 LaNdMgAl₁₁O₁₉ 晶体^[1]。我们用提拉法生长了 LNA 单晶, 测量了 77K 和 300K 的吸收谱、荧光及偏振荧光谱和荧光寿命, 并获得了 57 mJ 的 1.054 μm 的脉冲激光输出。

二、实验结果和分析

采用近红外荧光光谱仪测量, 该仪器的测量范围是 0.4~2.8 μm, 分辨率为 0.3 nm, 重复性 ±0.3 nm; 用 PbS 和 GDB-28 型 S-1 阴极光电倍增管接收, 经锁相放大器后, 用记录仪记录。

用 PERKIN-ELMER、LAMBOA9 紫外可见红外分光光度计测量吸收谱, 并用普通的荧光衰减法测量了荧光寿命。样品厚度 2 mm, Nd³⁺ 浓度 5 at%。

图 1 给出 LNMA 单晶在室温下的吸收谱, 图中有较强的 6 个吸收峰, 最强的是 584.4 nm, 其吸收系数为 13 cm^{-1} , 次强吸收峰为 354.6 nm, 适合于用氙灯泵浦。由于 Nd³⁺ 离子在

LNMA 晶体中分凝系数为 1(Nd^{3+} 在 YAG 中分凝系数为 0.18), 掺杂浓度可高达 15at% (是 YAG 的 5 倍), 因此, 吸收谱会随掺杂浓度增加而增强。

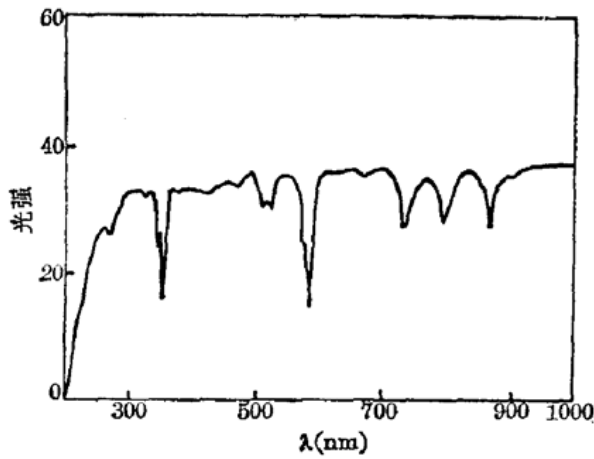


图 1 在温度 300K 时, LNMA 晶体的吸收光谱(Nd^{3+} : 5at%, 厚 2mm)

在 300 和 77K 条件下测量了 LNMA 单晶的荧光谱, 相应跃迁 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 对应的峰值波长为 $1.054 \mu\text{m}$ 和 $1.082 \mu\text{m}$, 结果见图 2。与在同样条件由文献 [2] 给出的荧光谱相比较; 主要的荧光峰位置相同, 而有两个小峰正相反。本文在长波方向有两个小峰 (1.10 和 $1.11 \mu\text{m}$), 在短波方向一个小峰 ($1.03 \mu\text{m}$), 而文献 [1] 中是在短波方向室温下有两个小峰 1.04 和 $1.05 \mu\text{m}$, 在 77 K 下这两个小峰消失。我们认为这可能是仪器的灵敏度本身造成的, 因为主要峰值是相同的。值得注意的是测量得到的荧光谱几乎不随温度而变。这是因为 LNMA 单晶具有复杂的磁铅石结构, 晶格常数 $a=b=0.558 \text{ nm}$, $c=2.20 \text{ nm}$ 。每个单胞内包含十个氧离子密集层, 其中有两个密集层里各含有一个占据氧格位的 La^{3+} 离子。此外, 还有两个各含 4 个氧密集层的“尖晶石块”。若把 La 层称为 b , 尖晶石块称为 s , 那么排列顺序为 $bsbs$, 这种紧密排列起到了良好的屏蔽作用。 Nd^{3+} 离子受到密集层结构的束缚, 晶格振动的温度效应不明显, 电子-声子相互作用也属于微弱性的。这种“硬性”晶体热膨胀对 TR^{3+} 离子能级移动的影响, 相对于电子-声子相互作用的影响而言, 可以忽略不计。

值得注意的是测量得到的荧光谱几乎不随温度而变。这是因为 LNMA 单晶具有复杂的磁铅石结构, 晶格常数 $a=b=0.558 \text{ nm}$, $c=2.20 \text{ nm}$ 。每个单胞内包含十个氧离子密集层, 其中有两个密集层里各含有一个占据氧格位的 La^{3+} 离子。此外, 还有两个各含 4 个氧密集层的“尖晶石块”。若把 La 层称为 b , 尖晶石块称为 s , 那么排列顺序为 $bsbs$, 这种紧密排列起到了良好的屏蔽作用。 Nd^{3+} 离子受到密集层结构的束缚, 晶格振动的温度效应不明显, 电子-声子相互作用也属于微弱性的。这种“硬性”晶体热膨胀对 TR^{3+} 离子能级移动的影响, 相对于电子-声子相互作用的影响而言, 可以忽略不计。

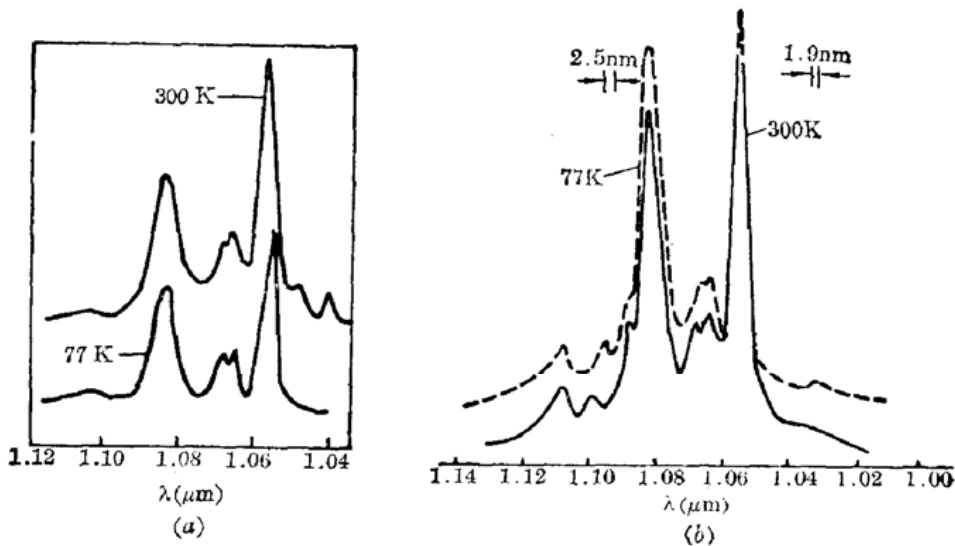
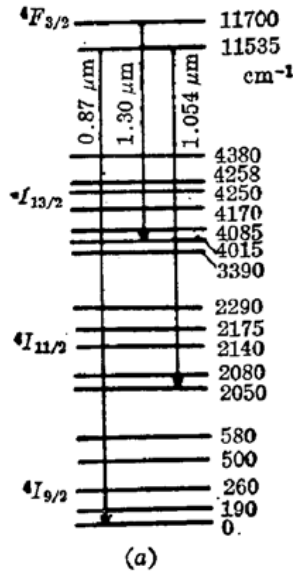


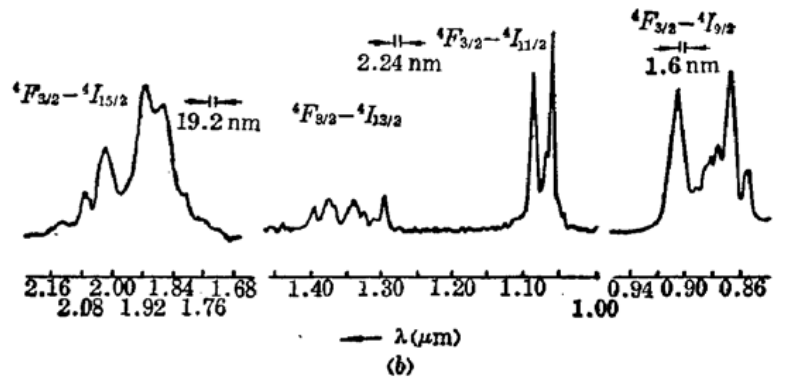
图 2 在 300 和 77K 处 LNMA 晶体中 $\text{Nd}^{3+}({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2})$ 的荧光光谱
(a) 参考文献 [2]; (b) 本文的结果

图 3(a) 给出 LNMA 单晶室温下的部分能级图。从图中看出 Nd^{3+} 离子在 LNMA 中 ${}^4F_{3/2}$ 能级分裂 ($\Delta E = 165 \text{ cm}^{-1}$) 比在 YAG 中 ($\Delta E = 84 \text{ cm}^{-1}$) 大, 这是由于多重态的电子云位移较大引起的。也进一步证实了 La—O 化学键的共价性弱, 而且存在强的低对称晶场势能分量。

图 3(b) 示出室温下 LNMA 单晶相应于能级跃迁 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2, 11/2, 13/2, 15/2}$ 的荧光光谱, 峰值波长为 $0.870, 0.890, 1.054, 1.082, 1.300, 1.340, 1.380, 1.862$ 和 $1.92 \mu\text{m}$ 。最强的



LNMA 晶体中 Nd³⁺ 的能级图



LNMA 晶体中 Nd³⁺ 的荧光光谱

图 3

荧光谱线为 1.054 μm, 其次 1.082 μm, 最弱的是 1.30 μm。图中 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光谱是经过放大的。表 1 中计算出的荧光分支比也证明了这点: $\beta_{11/2} > \beta_{9/2} > \beta_{13/2} > \beta_{15/2}$ 。

LNMA 单晶的各向异性比铝酸钕要弱得多。其偏振特点是当 $E \parallel b$ 时, 发射的荧光最强, 而且 1.054 μm 和 1.082 μm 峰值荧光波长在不同的偏振方向上是同时增加或减小, 如图 4 所示。

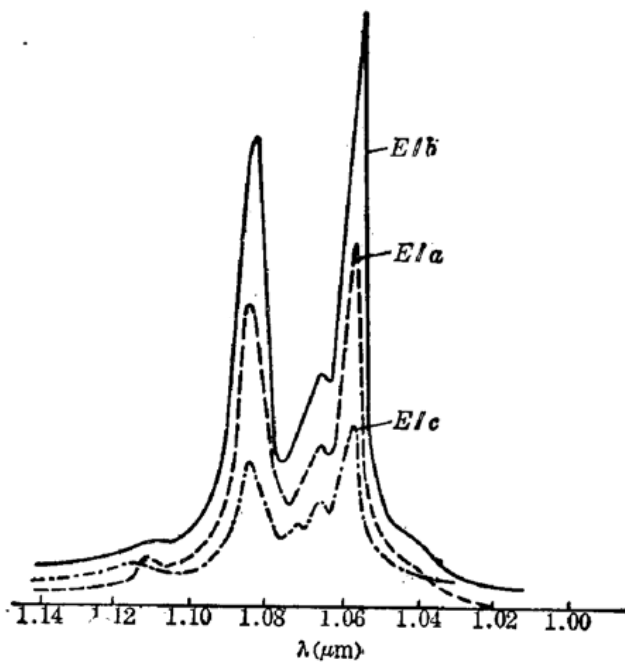


图 4 LNMA 晶体中 Nd³⁺ 的偏振光谱

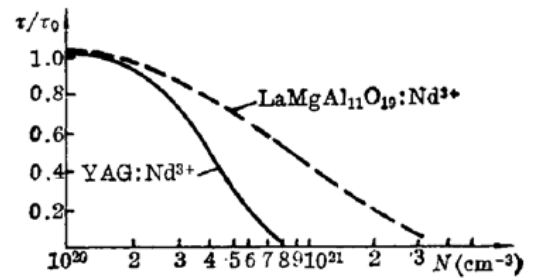


图 5 LNMA 和 YAG 晶体中的 Nd³⁺ 亚稳能级衰减寿命与浓度的关系

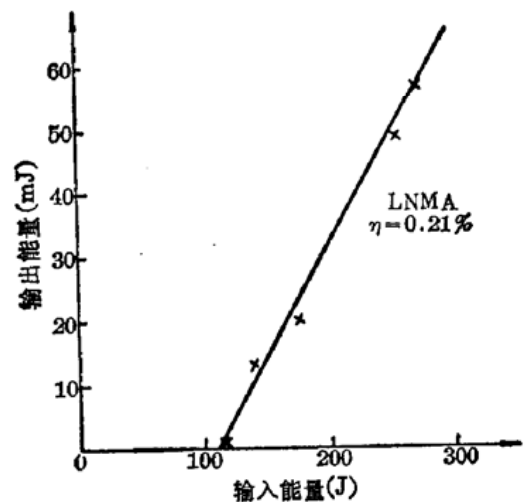


图 6 室温下 LNMA 单晶的激光输出特性

图 5 给出 Nd³⁺ 在 LNMA 和 YAG 中荧光寿命和浓度的关系。显然, Nd³⁺ 在 LNMA 单晶中浓度猝灭率低于 YAG。

表 1 LNMA 和 YAG 晶体中 Nd^{3+} 的光谱特性

晶 体		$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Nd}^{3+}$	$\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$
荧光峰值波长 $\lambda(\mu\text{m})$ (测量)		1.054	1.064
荧光线宽 $(\Delta\lambda \cdot \text{nm})$ (测量)		1.2	0.65
荧光寿命 $(\tau_f \cdot \mu\text{s})$ (测量)		315	240
量子效率 (η) (计算)		0.93~1	0.56
Nd^{3+} 浓度 (at%)		5	1
跃迁截面 $(\sigma, \times 10^{-19}\text{cm}^2)$		3.2<3>	4.5<3>
荧光分支比 (计算)	$\beta_{9,2}$	0.35	0.32
	$\beta_{11/2}$	0.54	0.58
	$\beta_{13/2}$	0.15	0.11
	$\beta_{15/2}$	0.009	0.003
光谱强度参数 (计算)	Ω_2	0.21	0.2
	Ω_4	0.48	2.7
	Ω_6	4.50	5.0

用 $\phi 4 \times 29.5 \text{ mm}$ 轴棒、单椭圆聚光器、平-平腔、氙灯泵浦, 我们获得了 57 mJ 的脉冲激光输出, 波长为 $1.054 \mu\text{m}$, 其激光输出特性曲线如图 6 所示。

参 考 文 献

- 1 A. Kahn *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**(11), (1981)
- 2 V. M. Gamaish *et al.*, *Phys. State Sol. (a)*, **75**KIII, (1983)
- 3 Kh. S. Bagdasarov *et al.*, *Sov. J. Quant. Electr.*, **13**(8), (1983)

(收稿日期: 1988 年 11 月 18 日)