

高 Nd^{3+} 浓度激光晶体的荧光特性

张秀荣

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文详细分析研究了 LNP 的光谱特性, 首次给出了 Nd^{3+} 离子在 LNP 中的 4 个荧光带 (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2,11/2,13/2,15/2}$) 及偏振谱, 并且测量了荧光寿命。

关键词 荧光谱, 寿命, 荧光猝灭

Fluorescence properties of laser crystals with high Nd^{3+} concentration

Zhang Xiurong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: The study results of fluorescence spectra, polarization spectra and luminescence lifetime are reported. The four fluorescence bands (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2,11/2,13/2,15/2}$) of Nd^{3+} in LNP crystal were given for the first time and the polarized spectrum and the fluorescence life-time are measured.

Key words: fluorescence spectrum, lifetime, fluorescence quenching

一、前 言

虽然 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 是一种优良的激光介质, 但 YAG 中 Nd^{3+} 离子的荧光猝灭严重限制了掺杂浓度, 因而难以实现激光器的小型化和提高激光效率。然而, 随着激光器应用范围的扩大, 非常需要找到一种高掺杂的激光晶体。1972 年 Danidmeyer 和 Weber^[1] 报道了掺 Nd^{3+} 浓度为 YAG 30 倍左右的过磷酸盐 NdP_2O_7 (NPP) 晶体。虽然 NPP 晶体的荧光特性优良, 浓度猝灭很小 (比 YAG 小 7 倍), 但由于光学质量差, 生长大尺寸晶体难, 因而难以扩大应用。1974 年人们找到了一种性能更好的 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ (LNP)^[2]。我们用泡生法制备了 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体, 测量了荧光谱、荧光寿命及分支比。分析了 Nd^{3+} 的荧光猝灭效应和激光特性, 并与 NPP 和 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 作了比较。LNP 是一种化学计量比的激光晶体, 具有激活浓度高、增益大、阈值低、荧光寿命长、激光跃迁截面大等优点, 是一种理想的高效率激光材料。

二、实 验

我们用自制的可见、近红外荧光计测量了的 LNP 晶体的荧光谱、偏振谱。测量装置如

图 1 所示。该仪器测量波长范围从 $0.4 \sim 2.8 \mu\text{m}$, 分辨率为 $\pm 0.3 \text{ nm}$ 。样品用氙灯激发, 荧光信号用 PbS 或倍增管 (pm) 接收, 经锁相放大器用 WT-100 记录仪记录。

荧光寿命是用荧光衰减法测量的, 误差为 $\pm 10 \mu\text{s}$ 。根据 Judd-Ofelt 理论, $|J\rangle$ 和 $|J'\rangle$ 能级间电偶极子谱线强度 $S_{(JJ')}$ 如下:

$$S_{(JJ')} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^n[S, L]J \| U^{(\lambda)} \| 4f^n[S', L']J' \rangle|^2 \quad (1)$$

跃迁几率:

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

荧光分支比:

$$\beta_{ij} = A_{ij} / \sum A_{ij} \quad (3)$$

公式(1)中 Ω_{λ} 是唯像强度参数, $\langle U^{(\lambda)} \rangle$ 为 Nd^{3+} 离子矩阵元, 公式(2)中 ν 为波数, h —普朗克常数, e —电荷, g_n —简并度, n —折射率。

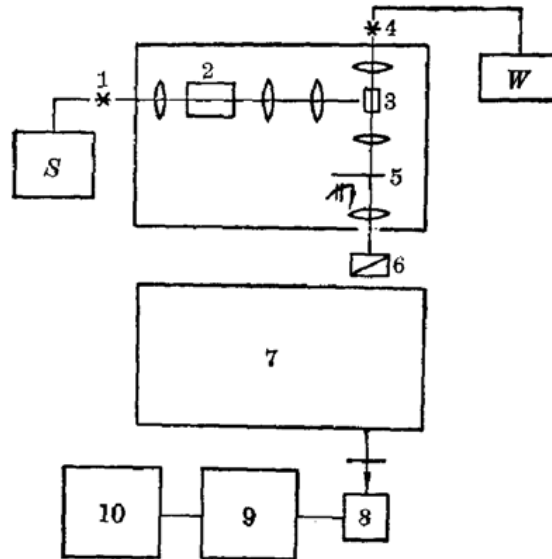


图 1 测量系统方框图

S—Xe 灯电源; 1—500 W CW 氙灯; 2—滤波器; 3—样品; 4—卤钨灯; 5—斩波器; 6—偏振器;
7—44 W 光栅单色仪; 8—PbS 或 PM 探测器; 9—锁相放大器; 10—记录仪

三、结果和分析

图 2 示出了 LNP 晶体在 300 K 下的荧光谱及能级图。可以看出 LNP 有 4 个荧光带, 相应的能级跃迁是 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2, 11/2, 13/2, 15/2}$, 对应的荧光峰值波长分别为 $0.89, 1.047, 1.32$ 和 $1.88 \mu\text{m}$ 。相应的荧光分支比分别为 $\beta_{9/2} = 0.4, \beta_{11/2} = 0.48^{[5]}, \beta_{13/2} = 0.12, \beta_{15/2} < 0.003$ 。最强带是 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁, 其次是 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 跃迁, 但这个跃迁对共振转移(再吸收)是有效的, 它属于二能级系统, 很难实现激光振荡。 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁发射荧光最弱, 图 1 中观察到的 $1.88 \mu\text{m}$ 荧光带是放大后才观察到的。所以, 在 LNP 中这个跃迁对荧光的影响可以忽略, 这与 NPP 相似。最容易获得激光运转的波长为 $1.047 \mu\text{m}$ 和 $1.32 \mu\text{m}$ 。用 Ar 激光泵浦可获得室温下 CW 运转^[6, 7]。其激光阈值 $P_{th} = 0.96 \text{ mW}$ ^[8], 斜率效率为 23.5%, 是当今固体激光器中阈值最低和效率最高的。因 LNP 中 Nd^{3+} 浓度高, 在 $300 \mu\text{m}$ 厚晶体中采用端面泵浦

可获得高效率、低阈值的单一频率振荡。当 LNP 晶体较长时,对 1.32 μm 振荡愈有利,当然要选择最佳长度。当晶体长度 $L > 3\text{mm}$ 时激光阈值 $P_{th} < 1\text{mW}$ 。1.32 μm 的激光跃迁截面是 1.047 μm 的 1/5,但是它没有共振吸收,损耗系数比 1.047 μm 的小。因此,采用发光二极管(804.5nm)作泵浦源,LNP 晶体 $L > 4\text{mm}$ 时,管以获得 1.32 μm 单纵模振荡^[5],对光纤传输非常有用。

LNP 的荧光特性和振荡参数与 NPP、YAG:Nd³⁺ 的比较如表 1 所示。LNP 的激光跃迁截面 $\delta = 3.2 \times 10^{-19}\text{cm}^2$,是 YAG:Nd³⁺ 的 1.8 倍,最大损耗系数 $\alpha = 0.0025\text{cm}^{-1}$,和 YAG:Nd³⁺ 相近。

表 1 1.047 μm 时 LNP 晶体的共振参数和荧光特性

样品	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ $\lambda_{\text{peak}}(\mu\text{m})$	$\beta_{11/2}$	$\Delta\lambda$ (nm)	N ($\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$)	$\tau_{F/u}$ ($\pm 10\mu\text{s}$)	η	g (cm^{-1})	σ_{laser} ($\times 10^{-19}\text{cm}^2$)
LNP	1.047	0.48	1.7	4.37	130	0.48	29	3.2
NNP	1.051	0.18	3.0	3.96	130	0.38	9	1.1
YAG:Nd ³⁺	1.064	0.56	0.65	0.14	240	0.9	1	1.8

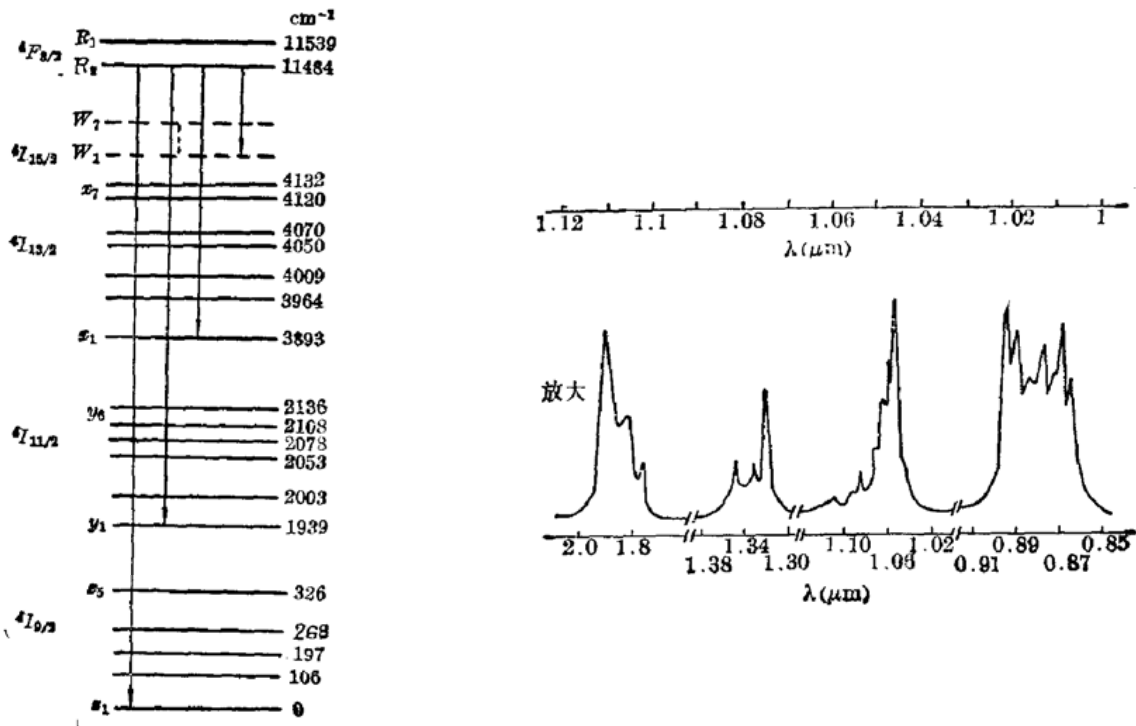


图 2 (左)LNP 晶体中 Nd³⁺ 的部分能级图; (右)300K 时 LNP 晶体的荧光

LNP 是化学配比的自激活的激光材料,结构特点是每个 Nd³⁺ 离子周围有 8 个氧原子,形成孤立的 NdO₈ 的十二面体,由磷酸盐基的螺旋型连接,属于单斜晶系,具有荧光各向异性。当电矢量 $E // C$ 轴时发射荧光最强,就是说,沿 b 轴输出可获得最强的激光。图 3 给出了 LNP 的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁的 1.047 μm 荧光带的偏振谱。

LNP 的晶轴为 c 轴,垂直于 c 轴切下 0.2mm 厚(浓度为 $4.37 \times 10^{21}/\text{cm}^3$)的样品测量吸收谱,吸收范围从 0.3~1 μm ,吸收最强带在 800nm 附近,对应于 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^8H_{9/2}$ 的跃迁。

800.9 nm 峰值波长的吸收系数为 130 cm^{-1} (比 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 大 30 倍), 峰值吸收截面为 $2.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ($\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 的截面为 $1.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)。所以用 GaAlAs 半导体激光二极管 (波长 804.5 nm) 作泵浦源最有利, 对泵浦光的吸收可达 50%^[9]。我们已对 LNP 的光谱强度参数 $\Omega_{2,4,6}$ 、吸收谱线强度、跃迁几率及分支比都进行了计算^[5]。并和 NPP、 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 进行了比较。

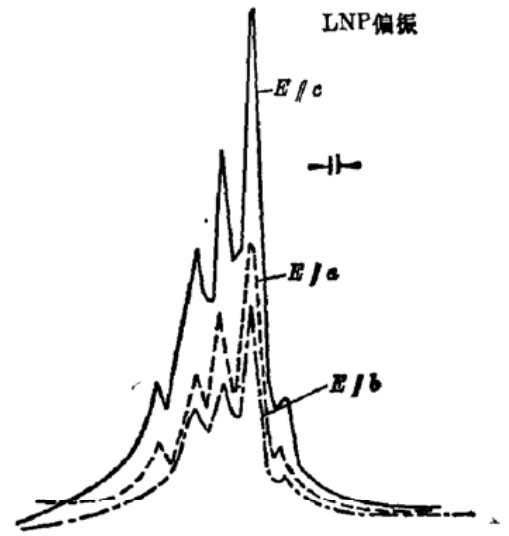


图 3

我们用稀释法, 将 $\text{Li}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ 中的 x 值分别定为 0.05、0.1、0.2、0.5、0.8 和 1.0。用自制的测量荧光寿命的装置, 测量了 77K、305K 和 520K 下的铈离子 $^4\text{F}_{3/2}$ 态的荧光寿命 (τ) 与 Nd^{3+} 离子浓度以及猝灭率与温度效应的关系^[10]。用下式计算了浓度猝灭率 K_0 。

$$K_0 = \frac{1}{\tau_{Fluo}} - \frac{1}{\tau_{radi}} \quad (4)$$

LNP 中 Nd^{3+} 离子的荧光猝灭主要是由 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 交叉弛豫造成的, 即是说存在着 $R_1 \rightarrow W_{2,3}$ (发射 2000 cm^{-1} 的声子) $\approx z_{1,2} \rightarrow W_1$ 的声子协助过程, 因而表现了明显的温度效应, 而 NPP 的荧光寿命则可随温度变化。因为 Nd-Nd 之间的距离比较大 (0.564 nm), 声子协助过程较共振过程来得弱, 同时所涉及到的分支比也小 (< 0.003), 所以 Nd-Nd 偶极子相互作用矩阵元很小, 使得 LNP 的荧光猝灭率相当小。LNP 中交叉弛豫猝灭率 $K_c = 0.5 \times 10^{-43} \text{ cm}^{[9]}$, 比 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 小 20 倍。图 5 给出 LNP 中 Nd^{3+} 荧光猝灭率和浓度的关系。

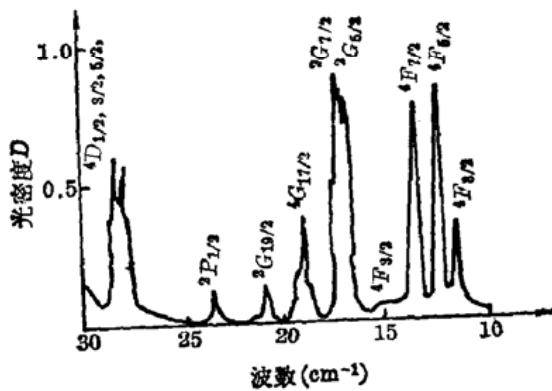


图 4 300K 时 Nd^{3+} 在 LNP 晶体中的吸收谱 (Nd^{3+} 浓度为 $4.37 \times 10^{21} / \text{cm}^3$)

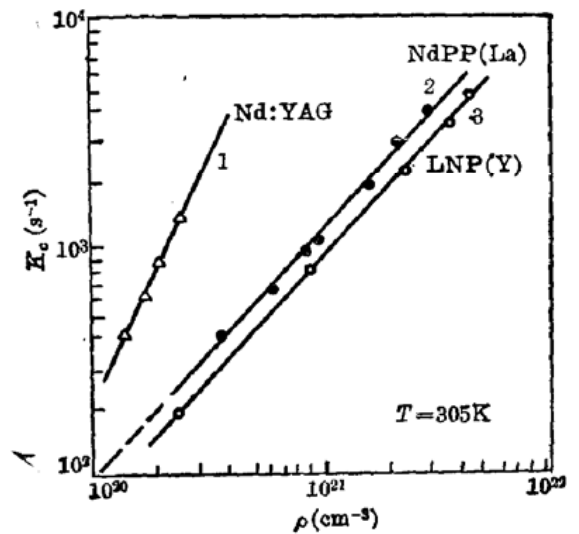


图 5 荧光猝灭率与浓度的关系
 1— $\tau_0 = 270 \pm 15 \mu\text{s}$ [NdYA:G];
 2— $\tau_0 = 310 \mu\text{s}$ [NdPP(La)];
 3— $\tau_0 = 325 \pm 10 \mu\text{s}$ [LNP(Y)]

四、结 语

本文给出了 Nd^{3+} 在 LNP 中的 4 个荧光带谱(文献中未报道), 系统地阐述了 Nd^{3+} 在 LNP 中的荧光特性、吸收谱、荧光猝灭效应。LNP 在荧光和振荡特性方面与 NPP 晶体类似, 两者都具有掺 Nd^{3+} 离子浓度高、猝灭率小的特点, 因而大大地弥补了 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 的缺点。基于 LNP 的激光增益系数是 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 的 29 倍的特点, 可采用薄片 ($300\ \mu\text{m}$) 晶体, 端面泵浦, 很容易获得单一频率振荡。特别是用发光二极管泵浦 LNP 晶体, 可获得 $1.32\ \mu\text{m}$ 波长的单纵模激光振荡, 这个波长是光纤传输损耗最小的波长。由于这种激光器即小巧轻便又经济实惠, 故在光纤通讯、光学信息处理以及需要光谱单色性的一切应用中有很好的发展前景。

实验中用的样品是由张顺兴、谢燕燕等同志提供的, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 H. G. Danielmeyer, H. P. Weber, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-8**(10), 805(1972)
- 2 T. Yamada *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **45**(11), 5096(1974)
- 3 B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 37(1962)
- 4 G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 37(1962)
- 5 吴光照, 张秀荣, *中国激光*, **8**(5), 12(1981)
- 6 K. Otsuk *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-11**(10), 845(1975)
- 7 K. Otsuk *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **48**(5), 2099(1977)
- 8 大塚建树, 研究实用化报告 **27**(7), 1343(1978)
- 9 K. Kubodera, K. Otsuk, *IEEE 10SA Conf. Large Eng. and Applications(CLEA) Session*, **15**, 11
- 10 吴光照, 张秀荣, *物理*, (3), 151(1981)

光孤子通信与孤子激光学术讨论会在宁召开

1990年3月19~22日, 国家自然科学基金委员会信息科学部在南京市东南大学召开“光孤子通信与孤子激光学术讨论会”。17所高等院校、研究所的40名专家、教授出席了讨论会。会上报告了24篇论文, 介绍了我国近几年来在这个领域中的一些研究成果和国际上的研究动态。讨论会还建议在今后一段时间内, 重点开展孤子的产生、孤子特性、孤子激光器、孤子相互作用、孤子的传输及孤子的应用等的研究。与会学者希望理论工作者、实验工作者相互配合, 加快我国的孤子激光发展。

孤子激光是近几年来发展起来的新技术, 现已制成功的孤子激光器有近10种。由于孤子激光在介质中传播时波形不变, 因此, 不仅在提高光纤通信的信息量方面有重大价值, 而且对近代尖端科学技术的发展也有重要意义。

(纪钟)