

## LiNbO<sub>3</sub>:MgO:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的光谱特性

张日理

(中山大学物理系, 510275)

蒋民华 孟宪林 邵宗书

(山东大学晶材所, 250100)

**提要:** 本文用 Czochralski 法生长出了 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 单晶, 对其光谱参数进行了计算分析, 并用激光泵浦, 观察到了该晶体的激光输出。

**关键词:** LiNbO<sub>3</sub>:MgO:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 光谱特性

### Spectroscopic properties of LiNbO<sub>3</sub>:MgO:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal

Zhang Yueli

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou)

Jiang Minhua, Meng Xianlin, Shao Zongshu

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan)

**Abstract:** LN: Mg<sup>2+</sup>: Nd<sup>3+</sup> single crystals were grown by Czochralski technique, their spectroscopical parameters were calculated and analysed, and the infrared laser emission was observed with laser pumping.

**Key words:** LiNbO<sub>3</sub>: MgO: Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal, spectroscopic properties

LiNbO<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup>(LN:Nd<sup>3+</sup>)晶体是一种非常有前途的激光和激光自倍频材料<sup>[1~5]</sup>。但由于 LN:Nd<sup>3+</sup> 存在严重的光损伤<sup>[6]</sup>, 因此限制了 LN:Nd<sup>3+</sup> 的进一步应用。近年来, 由于高掺 MgO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的出现有效地解决了铈酸锂的光损伤问题<sup>[7]</sup>, 所以人们自然想到了用高掺 MgO:LN:Nd<sup>3+</sup> 来解决 LN:Nd<sup>3+</sup> 的光损伤问题, 这就促使人们开始研究 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶体的激光和激光自倍频特性<sup>[8,9]</sup>。晶体的激光特性与其光谱参数密切相关, 所以我们有必要对 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 的光谱特性进行研究。

### 一、晶体生长

LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶体生长原料采用高纯 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LiCO<sub>3</sub> 和光谱纯 MgO、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。原料制备是按 LiNbO<sub>3</sub> 同成份点(Li/Nb=48.6/51.4)掺入了 5% mol MgO 和一定量的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均匀混合、压块, 然后在 1100°C 高温下烧结而成的。

LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶体生长所用坩埚为 Pt 坩埚, 所用设备为中频感应加热单晶炉, 采用方法为 Czochralski 法。实验生长晶体大小为 φ20×20 mm, 生长条件为: 拉速 1~1.5 mm/h, 转速 15~25 rpm。

## 二、光谱实验

我们对生长出的掺杂 1at. % Nd 的  $\text{LN:Mg}^{2+}:\text{Nd}^{3+}$  晶体样品进行了含 Nd 量分析, 结果含 Nd 量为 wt 0.17%。

对掺 Nd at. 1% 的  $\text{LN:Mg}^{2+}:\text{Nd}^{3+}$  晶体沿  $a$  轴方向切取一片毫米级的晶片 (厚 1.22

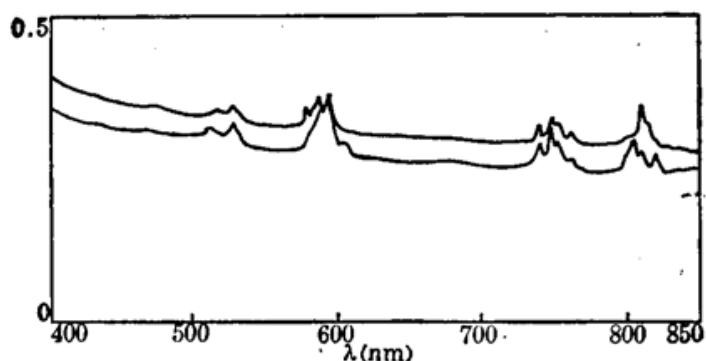


图 1  $\text{LN:Mg}^{2+}:\text{Nd}^{3+}$  的吸收谱(室温), 其中较上端的一条是偏振光  $E // Z$  的吸收谱, 下端的一条是偏振光  $E \perp Z$  的吸收谱

mm), 用日立 340 型分光光度计测得晶体样品对不同偏振方向的光的吸收谱 ( $E // Z, E \perp Z$ ), 如图 1 所示。由吸收谱可以看出  $\text{LN:Mg}^{2+}:\text{Nd}^{3+}$  晶体对不同偏振方向的光的吸收不同, 是晶体的各向异性所致。

根据图 1, 对不同的吸收带进行积分, 利用公式(1)可计算出  $\text{LN:Mg}^{2+}:\text{Nd}^{3+}$  晶体中  $\text{Nd}^{3+}$  的实验振子强度值  $P_{\text{exp}}$ : 为

$$P_{\text{exp}} = 4.138 \times 10^{-9} \int \epsilon(\delta) d\delta \quad (1)$$

其中  $\delta$  为波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\epsilon(\delta)$  为摩尔的光度。

## 三、理论与计算

### 3.1 理论

1962 年, Judd-Ofelt<sup>[10,11]</sup> 各自独立地提出了一种稀土光谱理论, 即“J-O”理论。这种理论成功地解决了稀土离子  $4f^N$  电子态间的跃迁问题, 从而为稀土激光材料的设计提供了一个理论工具。

根据“J-O”理论, 可以得到电偶极跃迁振子强度:

$$P_{\text{cal}} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot \delta \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N [S'L'] J' \rangle|^2 \\ = \sum_{\lambda=2,4,6} J_{\lambda} \cdot \delta |\langle f^N [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N [S'L'] J' \rangle|^2 \cdot (2J+1)^{-1}, \quad (2)$$

其中  $\delta$  为波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $n$  为折射率,  $\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle$  为单位张量算符的约化矩阵元,  $\Omega_{\lambda}, J_{\lambda}$  为唯象强度参数。

稀土离子在不同环境下的单位张量算符的约化矩阵元变化很小, 可以认为是不随离子环境变化的常量。  $\text{Nd}^{3+}$  的单位张量的约化矩阵元可从文献[12]查出直接引用。  $\text{LN:Mg}^{2+}:\text{Nd}^{3+}$  晶体的折射率与 LN 的折射率基本一样, 所以可用文献[13]中 LN 的折射率代替。

由跃迁振子强度可得到自发辐射几率、辐射跃迁寿命、荧光分支比和积分发射截面。

(1) 自发辐射几率 ( $A_r$ ):

$$A_r[(SL)J, (S'L')J'] = \frac{8\pi^2 e^2 n^2 \delta^3}{mc} P_{\text{cal}}; \quad (3)$$

(2) 辐射跃迁寿命( $\tau$ ):

$$\tau = \frac{1}{\sum_{S'L'J'} A_r[(SL)J, (S'L')J']}; \quad (4)$$

(3) 荧光分支比( $\beta$ ):

$$\beta[(SL)J, (S'L')J'] = \frac{A_r[(SL)J, (S'L')J']}{\sum_{S'L'J'} A_r[(SL)J, (S'L')J']}; \quad (5)$$

(4) 积分发射截面( $\Sigma$ ):

$$\Sigma[(SL)J, (S'L')J'] = \frac{1}{8\pi n^2 c \delta^2} A_r[(SL)J, (S'L')J']; \quad (6)$$

### 3.2 计算

首先由式(1)得到振子强度的实验值  $P_{exp}$ , 由(2)式利用最小二乘法拟合计算出三个唯象强度参数  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2, 4, 6$ ); 然后再代入(2)式, 得到振子强度的计算值, 如表1所示。再按(3)~(6)式和文献[15]给出的约化矩阵元  $|\langle {}^4F_{3/2} \| U^\lambda \| {}^4I_J \rangle|^2$  来计算出 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶体的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$  之间的辐射跃迁几率  $A_r$ 、辐射寿命  $\tau$ 、荧光分支比  $\beta$  和积分发射截面  $\Sigma$ , 结果见表2。

表1 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶体中 Nd<sup>3+</sup> 的吸收振子强度的测量值和拟合值

跃 迁	波 数 (cm <sup>-1</sup> )	$\perp Z$			$\parallel Z$		
		实验值 (10 <sup>-6</sup> )	计算值 (10 <sup>-6</sup> )	经验计算值 <sup>*</sup> (10 <sup>-6</sup> )	实验值 (10 <sup>-6</sup> )	计算值 (10 <sup>-6</sup> )	经验计算值 <sup>*</sup> (10 <sup>-6</sup> )
${}^4I_{9/2} \rightarrow \begin{cases} {}^4F_{5/2} \\ {}^2H_{9/2} \end{cases}$	12300	6.6	8.7	9.5	6.4	7.5	6.9
${}^4I_{9/2} \rightarrow \begin{cases} {}^4F_{7/2} \\ {}^4S_{3/2} \end{cases}$	13333	11.7	10.6	8.7	6.4	5.8	6.4
${}^4I_{9/2} \rightarrow \begin{cases} {}^4G_{5/2} \\ {}^2G_{7/2} \end{cases}$	17241	26.7	26.8	25.1	15.2	15.3	16.6
${}^4I_{9/2} \rightarrow \begin{cases} {}^2K_{13/2} \\ {}^4G_{7/2} \\ {}^4G_{9/2} \end{cases}$	18903	7.5	5.9	8.5	7.8	6.8	6.0
拟合参数		$J_2=1.30 \times 10^{-8}$ $J_4=0.35 \times 10^{-8}$ $J_6=1.18 \times 10^{-8}$			$J_2=0.077 \times 10^{-8}$ $J_4=1.30 \times 10^{-8}$ $J_6=0.57 \times 10^{-8}$		
		$\Omega_2=4.79 \times 10^{-20}$ $\Omega_4=1.29 \times 10^{-20}$ $\Omega_6=4.35 \times 10^{-20}$			$\Omega_2=0.30 \times 10^{-20}$ $\Omega_4=5.12 \times 10^{-20}$ $\Omega_6=2.25 \times 10^{-20}$		
均方根误差 <sup>**</sup>		$2.88 \times 10^{-6}$			$1.60 \times 10^{-6}$		

\* 指利用文献[14]中作者得出的振子强度的经验线性公式所计算的值。

\*\* 均方根误差 = [实验值与拟合值之差的平方和 / (拟合方程数 - 拟合参数)]<sup>1/2</sup>。

表 2 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶体的 <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>J</sub> 跃迁参数

		跃 迁			
		<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
波 数	(cm <sup>-1</sup> )	11364	9434	7407	5319
波 长	λ(μm)	0.88	1.06	1.35	1.88
	发射振子强度(10 <sup>-6</sup> )	4.16	12.50	4.63	0.44
	跃迁几率(s <sup>-1</sup> )	1828.7	3716.5	841.6	40.4
	辐射寿命τ(μs)	156			
	荧光分支比 β	0.28	0.58	0.13	0.01
	积分发射截面 Σ(10 <sup>-18</sup> cm)	3.68	11.04	4.09	0.39
	发射振子强度	9.40	9.83	2.24	0.21
	跃迁几率(s <sup>-1</sup> )	3841.4	2716.5	377.9	18.3
	辐射寿命 τ(μs)	144			
	荧光分支比 β	0.55	0.39	0.06	0.00
	积分发射截面 Σ(10 <sup>-18</sup> cm)	8.45	8.68	2.0	0.19

表 3 现有的几种激光晶体的 <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>J</sub> 跃迁参数

基 质	光 谱 参 数	跃 迁				参考文献
		<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	
YAG:Nd	跃迁几率 A(s <sup>-1</sup> )	1420	1940	493	15	[16]
	荧光分支比 β	0.37	0.50	0.13	0.003	
	积分发射截面 Σ(×10 <sup>-18</sup> cm)	4.40	8.73	3.64	0.21	
	辐射寿命 τ(μs)	259				
YAlO <sub>3</sub> :Nd	跃迁几率 A(s <sup>-1</sup> )	2420	3300	620	30	[17]
	荧光分支比 β	0.38	0.52	0.10	0.005	
	积分发射截面 Σ(×10 <sup>-18</sup> cm)	6.83	13.45	4.19	0.40	
	辐射寿命 τ(μs)	157				
La <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Nd	跃迁几率 A(s <sup>-1</sup> )	2716	3160	776	18.8	[18]
	荧光分支比 β	0.407	0.474	0.116	0.003	
	积分发射截面 Σ(×10 <sup>-18</sup> cm)	6.97	11.89	4.74	0.22	
	辐射寿命 τ(μs)	150				
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Nd	跃迁几率 A(s <sup>-1</sup> )	1740	1821	428	11	[18]
	荧光分支比 β	0.435	0.455	0.107	0.003	
	积分发射截面 Σ(×10 <sup>-18</sup> cm)	4.70	7.17	2.75	0.14	
	辐射寿命 τ(μs)	250				

## 四、讨论及激光实验

### 4.1 讨论

由表 1 看到吸收振子强度的实验值和计算值符合较好,也基本符合文献[14]中的经验计算公式。LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 的吸收谱带  ${}^4I_{9/2} \rightarrow \begin{cases} {}^4G_{5/2} \\ {}^4G_{9/2} \end{cases}$  (吸收峰在 598 nm 左右) 的振子强度最大,所以用此峰泵浦 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶体效率最高。

由表 2 看到 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  跃迁的荧光分支比的计算值:  $\bar{\beta} = (0.58 + 0.39)/2 \approx 0.48$ ; 辐射寿命的计算值:  $\bar{\tau} = (144 + 156)/2 = 150 (\mu s)$ 。这与文献[9]报道的测量结果:  $\beta = 0.44$ ,  $\tau = 120 \mu s$  相近。

目前已发展了很多种 Nd<sup>3+</sup> 激光材料,人们对这些 Nd<sup>3+</sup> 激光材料进行了大量研究,对多种 Nd<sup>3+</sup> 激光材料的光谱参数进行了计算。表 3 列出了几种现有 Nd<sup>3+</sup> 激光材料的光谱参数值。比较表 2 和 3,可看到 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 的辐射跃迁几率、荧光分支比和积分发射截面都与已有激光材料的相近,特别是 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  跃迁的积分发射截面比 YAG:Nd 的略大,所以 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 很可能成为一种很有发展前途的激光材料。

### 4.2 激光实验观察

首先加工抛光一块  $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$  沿  $y$  轴切向的 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶棒;然后用 Rh6G 脉冲染料激光器做激光泵浦源,选用 598 nm 的激光波长对 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 晶体进行纵向泵浦实验。实验中观测到了 LN:Mg<sup>2+</sup>:Nd<sup>3+</sup> 的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  跃迁的红外激光输出,测量到激光泵浦阈值约为 20 mJ。

本文实验中得到了山东大学晶体所的部分老师及光学系的刘恩泉,侯学源和孙玉铭老师的帮助,在此表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- 1 N. F. Evlanova *et al.*, *JETP Lett.*, **5**, 291(1967)
- 2 L. F. Johnson *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40**, 297(1969)
- 3 A. A. Kaminskii, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **17**, 198(1972)
- 4 K. G. Belabaev *et al.*, *Phys. Status Solidi (a)*, **1**, 573(1970)
- 5 V. G. Dmitriev *et al.*, *Sov. Techn. Phys. Lett.*, **4**, 590(1979)
- 6 I. P. Kaminow *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-11**, 360(1975)
- 7 G. G. Zhong *et al.*, In Proceedings of the 11th International Quantum Electronics Conference, IEEE Catalog No. 80 CH 1561-0 (Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1980), 631
- 8 Amado Cordova-Plaza *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-23**(2), 262(1987)
- 9 T. Y. Fan *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 140(1986)
- 10 Judd B. R., *J. Chem. Phys.*, **127**, 750(1962)
- 11 Ofelt G. S. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511(1962)
- 12 Carnall W. T. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4424(1968)
- 13 Boyd. G. D. *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **38**, 1941(1967)
- 14 苏锦, 吕玉华; 中国稀土学报; **1**(2), 37(1983)
- 15 W. F. Krupke, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-10**(4), 450(1974)
- 16 W. F. Krupke, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-7**(4), 153(1971)
- 17 Weber, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **8**, 47(1973)
- 18 T. S. Lomheim and L. G. De Shazer, *Phys. Rev. B*, **20**, 43043(1979)