

Nd³⁺:La₂Be₂O₅ 单晶的光谱特性

张秀荣 张新民 沈雅芳 吴光照

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 Nd³⁺:La₂Be₂O₅(Nd³⁺:BEL)是一种具有单斜结构的双轴晶体, 发射线性偏振荧光谱, 当 $E // X$ 时, 荧光峰值波长为 1.070 μm, $E // y(b)$ 时, $\lambda = 1.079 \mu\text{m}$. 本文测量了 Nd³⁺:BEL 单晶的吸收谱, 偏振和非偏振荧光谱, 低温荧光谱(77 K°)和荧光寿命, ($\tau = 135 \pm 5 \mu\text{s}$), 并且分析了其光谱特性与 Nd³⁺:YAG 作了比较, 认为 Nd³⁺:BEL 更适合激光二极管泵浦.

关键词 双轴晶体, 光谱特性, 偏振谱.

1 引 言

Nd³⁺:BEL 具有良好的光谱和激光性能, 与 Nd³⁺:YAG 相比, 前者具有宽而强的吸收谱, 掺杂浓度比 YAG 高出 40% (BEL 中 Nd³⁺ 的分凝系数为 1, YAG 中分凝系数为 0.18), 储能为 YAG 的 1.3 倍(1.070 μm)和 1.8 倍(1.079 μm), Q-开关输出大于 Nd³⁺:YAG, 斜率效率高, 激光损伤阈值高, 是一种适合 Q 开关和激光二极管泵浦的较理想的激光材料.

本文用提拉法生长了 Nd³⁺:La₂Be₂O₅ 单晶, 并测量了其单晶的吸收谱, 偏振荧光谱(77 K° 和 300 K°)及荧光寿命, 计算了荧光特性, 并将其特性与 Nd³⁺:YAG 作了比较分析.

2 实验结果和分析

2.1 吸收谱

Nd³⁺:BEL 单晶中 Nd³⁺ 离子的能级跃迁发生在最低的 5 个多重态, 如图 1 所示. 亚稳态能级 ⁴F_{3/2} 分裂较大 $\Delta E = 219 \text{ cm}^{-1}$, 且其多通道跃迁都是允许的. 用 Lambda-9 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测量了非偏振吸收光谱(300 K), 如图 2 所示. 样品厚度为 0.12 cm, 浓度为 1 at%. 主吸收峰波长 810.0 nm, 753.0 nm, 587.0 nm, 360.4 nm, 相应的跃迁 ⁴I_{3/2} → ³H_{5/2} + ⁴F_{3/2}, ⁴S_{3/2} + ⁴F_{3/2}, ⁴G_{3/2} + ²G_{7/2}, ²G_{7/2} + ²K_{13/2} + ⁴G_{7/2}, ²H_{3/2} + ²D_{3/2}. 其中 810.0 nm 波长的吸收系数高达 10.4 cm⁻¹. 与 Nd³⁺:YAG 相比, BEL 单晶具有强而宽的吸收带, $\Delta\lambda_a \approx 7.0 \text{ nm}$, (Nd³⁺:YAG 中 $\Delta\lambda_a \approx 1.2 \text{ nm}$). 这个宽吸收带对于激光晶体的有效吸收是很重要的. 虽然 Nd³⁺ 离子在 BEL 中的受激发射截面较小, ($\sigma_{1.070 \mu\text{m}}^{(\text{BEL})} = 2.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\sigma_{1.079 \mu\text{m}}^{(\text{BEL})} = 1.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\sigma_{1.08 \mu\text{m}}^{(\text{YAG})} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) 荧光寿命较短 ($\tau_f^{(\text{BEL})} = 135 \pm 5 \mu\text{s}$, $\tau_f^{(\text{YAG})} = 240 \mu\text{s}$), 影响了 Nd³⁺:BEL 激光振

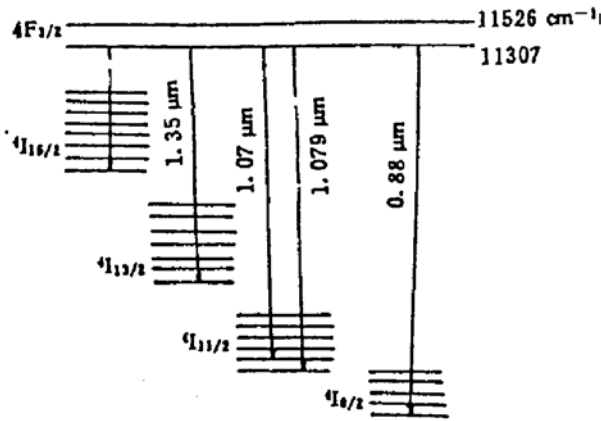


Fig. 1 Energy level diagram of the five lowest multiples of Nd³⁺ ions in BEL crystal, 300 K

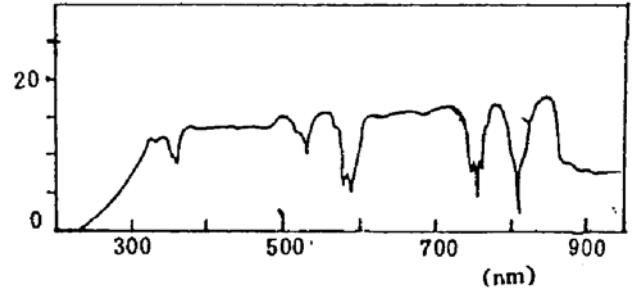


Fig. 2 Absorption spectra of Nd³⁺ in BEL crystal, 300 K (*D* = 0.12 nm, *C* = 1 at%)

荡的阈值功率和最佳耦合输出, 但却不影响斜率效率. 根据文献[2]推导出 BEL 和 YAG 斜率效率之比为:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\sigma_2 \tau_f^{(YAG)}}{\sigma_1 \tau_f^{(BEL)}} \quad (1)$$

式中, η_1 、 η_2 分别为 Nd³⁺:BEL, Nd³⁺:YAG 的斜率效率, K_1 、 K_2 分别为两种器件的斜率效率. σ_1 、 σ_2 分别为 BEL 和 YAG 的受激发射截面, $\tau_f^{(BEL)}$ 和 $\tau_f^{(YAG)}$ 分别为 Nd³⁺ 离子在 BEL 和 YAG 中的荧光寿命. 从(1)式看出, 激光输出的斜率效率和 $\sigma\tau_f$ 成反比, 所以, 发射截面 σ 小, 荧光寿命短, 都不会影响斜率效率.

2.2 荧光寿命

在室温下, 用荧光衰减法测得 Nd³⁺:BEL 的荧光寿命, $\tau_f = 135 \pm 5 \mu s$, 样品浓度为 1 at%, 荧光寿命随着浓度增加而变短, 这种浓度猝灭的主要原因是能量转移引起的. 这种转移发生在 (⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2}) → (⁴I_{15/2}, ⁴I_{13/2}) 跃迁之间, 根据荧光寿命 τ_f 的表达式^[2],

$$\tau_f = \frac{1}{\sum A_{ij} + \sum A_{nr} + \sum A_{ET}} \quad (2)$$

式中 $\sum A_{ij}$ 为 *i* 和 *j* 态之间的跃迁几率, $\sum A_{nr}$, $\sum A_{ET}$ 分别为多声子和能量转移的跃迁几率. 从(2)式中知, 荧光寿命 τ_f 和 $\sum A_{ET}$ 成反比.

如上所述, 虽然 Nd³⁺:YAG 单晶的受激发射截面大, 荧光寿命长, 激光阈值偏低, 但是, 由于 Nd³⁺:BEL 单晶具有强而宽的吸收带, 克服了寿命短的优点. 因此, 实际上, 激光阈值比例为 1 : 1.3 ([Nd³⁺:YAG]:[Nd³⁺:BEL]), 而 Nd³⁺:BEL 的斜率效率比 Nd³⁺:YAG 高.

2.3 荧光谱

用可见, 近红外荧光光谱仪测量了 Nd³⁺:BEL 的非偏振荧光谱, 如图 3(a)所示, 与图 3(b)中 Nd³⁺:YAG 荧光谱比较, 可看出 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2, 11/2, 13/2, 15/2} 跃迁的四个谱带, 都比 Nd³⁺:YAG 的谱带宽, 其光谱特性如表 1 所列.

Table 1. The spectroscopic properties of Nd³⁺ ions in BEL and YAG crystals

host	⁴ F _{3/2} →	λ_f μm	$\Delta\lambda_f$		$\Delta\lambda_{(810)}^{(nm)}$ ($\lambda = 810 \text{ nm}$)		σ_e × 10 ⁻¹⁹ cm ²	α_0 (810 nm)	<i>C</i> at%	τ_f μs	η_q
			mea.	ref.	mea.	ref.					
BEL	⁴ I _{11/2}	1.07	6	30	7.0	6.9	2.1	10.4 cm ⁻¹	1	135 ± 5	1
		1.079	13			1.5					
YAG	⁴ I _{11/2}	1.06	3	6.5		1.2	3.4	3.8 cm ⁻¹	1	240	0.56

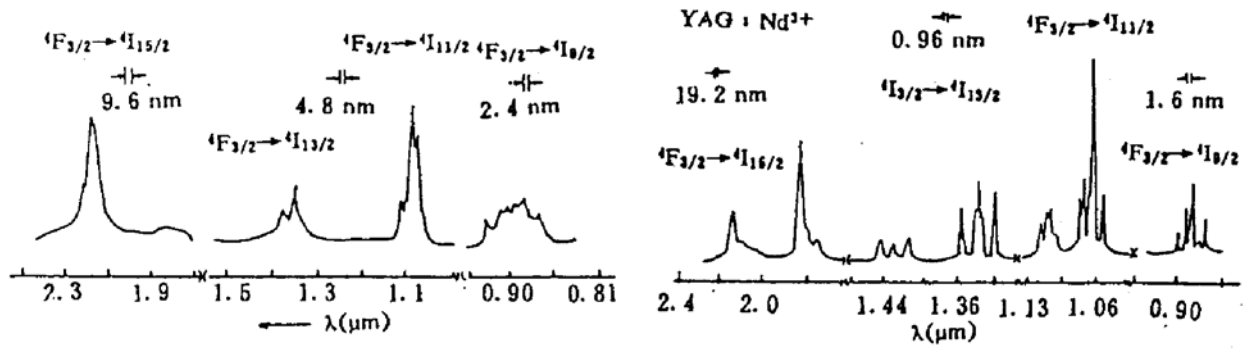


Fig. 3 (a) The nonpolarization fluorescence spectra of Nd³⁺ in BEL crystal, 300 K
(b) The fluorescence spectra of Nd³⁺ in YAG crystal, 300 K

Nd³⁺:BEL 具有单斜晶结构, 是一种双轴晶体 $Y(b)$, x, z 轴在晶轴 a, c 的平面内, z 轴与 c 轴的夹角为 31.7° , a 轴与 c 轴夹角为 91.5° , 在 $1 \mu\text{m}$ 附近, 折射率 $n_x = 1.9641, n_y = 1.9974, n_z = 2.0348$. 因此, Nd³⁺:BEL 发射偏振光, 主振动方向不是沿着晶轴, 而是强烈依赖于折射率椭球的坐标轴. 图 4 给出室温下偏振荧光谱. 当光的振动方向 $E // X$ 时, 发射荧光峰值波长为 $1.07 \mu\text{m}$, 相应的跃迁为 ${}^4F_{3/2}$ 的 $R_1 \rightarrow Y_1({}^4I_{11/2})$, 当 $E // Y(b)$ 时, 发射波长为 $1.079 \mu\text{m}$, 相应的跃迁为 $R_1 \rightarrow Y_2$. 利用 $Y(b)$ 轴棒 ($E // X$), 反转粒子数是 Nd³⁺:YAG 的 1.3 倍, 发射截面大, 可以发出最大增益的偏振光, 利用 X 轴棒 [$E // Y(b)$], 反转粒子数是 Nd³⁺:YAG 的 1.8 倍, 对于长脉冲激光输出斜率效率高. 因此, 对于不同激光运转形式, 需采用不同晶轴方向的激光棒.

图 5 给出了 77 K 和 300 K 温度下 Nd³⁺:BEL 单晶的非偏振发光谱. 从图 5 可知, 虽然波长随温度上升漂移不大, 但谱线明显地加宽. 室温下对 $\lambda = 1.079 \mu\text{m}$, 谱线宽度 $\Delta\lambda = 13 \text{ nm}$, 在 77 K 下, 同一波长的谱线宽度 $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$.

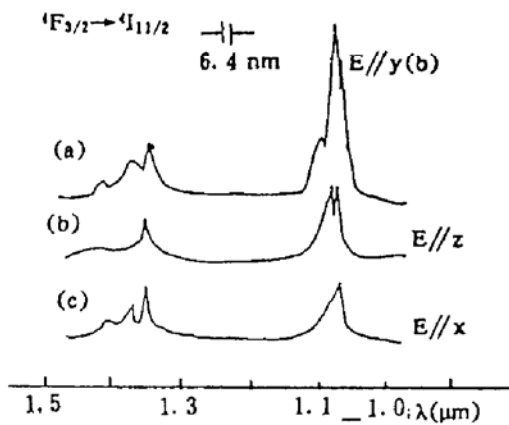


Fig. 4 The polarization spectra of Nd³⁺ in BEL crystal, 300 K.
(a) $E // Y(b)$, (b) $E // Z$, (c) $E // X$

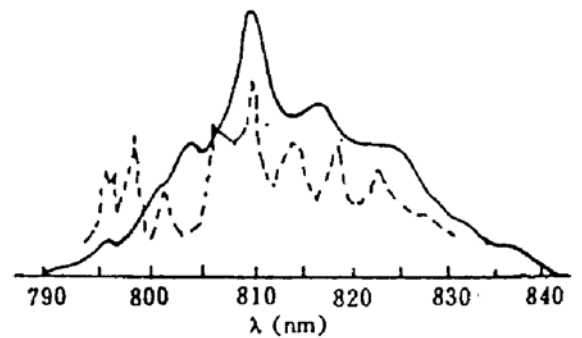


Fig. 5 The nonpolarization spectra of Nd³⁺ in BEL crystal, 77, 300 K

2.4 适合激光二极管泵浦的特点

Nd³⁺:BEL 单晶已实现了灯泵浦的 CW, 调 Q 和锁模激光运转. 用 $\phi 6.4 \times 76 \text{ mm}$ 的 X 轴激光棒获得了调 Q 输出 450 mJ 激光能量, 在相同条件下, Nd³⁺:YAG 调 Q 输出 160 mJ , 激

光波长为 $\lambda = 1.079 \mu\text{m}$ ^[3]. 用 $\phi 5 \times 50 \text{ mm}$ Y(b)轴棒, 获得 CW 输出功率 9 W, 波长 $\lambda = 1.07 \mu\text{m}$, 破坏阈值为 1.3 GW/cm^2 , 高于 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 破坏阈值 0.9 GW/cm^2 . 用 mol 浓度为 0.04 的染料锁模, 当泵浦能量为 17.3 J 时, 获得最佳锁模脉冲群的输出能量 6 mJ, 脉冲 $\leq 15 \text{ ps}$, 比 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 短 2-3 倍^[5].

比较 BEL 和 YAG 中 Nd^{3+} 的吸收波长 810.0 nm 的光谱, 如图 6 所示. 从图 6 中可看出, $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ 的吸收波长正和激光二极管的发射波长相匹配, 而且谱线宽度范围从 790~850 nm, 峰值谱线宽为 6.9 nm, $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 的吸收谱线宽度 $\Delta\lambda_a = 1.2 \text{ nm}$. 激光二极管激光线宽很窄的, 采用端面泵浦时, 可具有较大阈值泵浦通量和较大的光转换效率, 也便于调腔. 因此, 用激光二极管泵浦 $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ 更有益. 文献[2]报道, 用激光二极管泵浦 $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$, 当输出耦合 $T = 2\%$ 时, 输出功率为 250 mW, 阈值功率为 92 mW, 电-光转换效率为 50%, 如果改善激光腔, 可获得 90% 的转换效率.

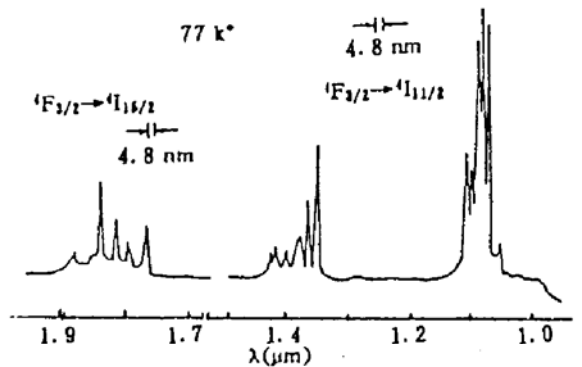


Fig. 6 The absorption spectra of Nd^{3+} in BEL and YAG crystals at ${}^4L_{3/2} - {}^3H_{5/2} + {}^4F_{3/2}$ range, 300 K

3 讨 论

适合激光二极管泵浦的固体激光材料要求具有高的吸收效率, 抽取效率, 储能效率和高的损伤阈值. $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ 单晶满足了上述的要求, 它的峰值吸收集集中在 810 nm 波长上, 谱带相当宽(见图 6), 三个偏振轴的吸收效率近似为 $\eta = 0.72$, 最高可达到 $\eta = 0.96$. 对于浓度高而又长的样品, 中心波长产生吸收效率接近泵浦波长与激光波长之比^[5], 即:

$$\eta \approx \frac{\lambda_{\text{laser}}}{\lambda_{\text{pump}}} \quad (3)$$

储能效率仅仅依赖于 τ_f/t_p 之比^[5], 即:

$$\eta_s = (\tau_f/t_p) [1 - \exp(-t_p/\tau_f)] \quad (4)$$

式中 τ_f 为荧光寿命, t_p 为泵浦电流脉冲长度. 抽取效率是指在 Q 开关时间内, 激光上能级的储能作为激光输出能量被抽取的效率. 对于 $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ 单晶, 各个偏振轴的抽取效率是不同的, 用 X 轴棒, $\eta_{\text{抽}} = 0.66$, 用 Y 轴棒, $\eta_{\text{抽}} = 0.59$, 用 Z 轴棒, $\eta_{\text{抽}} = 0.35$.

$\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ 单晶的损伤阈值比 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 高, 其破坏阈值, $P_d = 1.3 \text{ GW/cm}^2$, 而 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 的破坏 $P_d = 0.9 \text{ GW/cm}^2$ ^[4].

$\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ 单晶的光谱特性和物化特性都很好, 具有优于 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 的特点. 可是至今未见推广应用, 主要原因是铍酸盐在配料过程中 BeO 粉末有毒, 如果没有解决防毒问题, 人们是不愿生长此晶体. 作者研究了十几年铝酸铍激光晶体, 具备了生长铍酸盐的条件和经验, 因此开展铍酸盐的系列晶体的研究.

从光谱数据分析, $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ 单晶更适合激光二极管泵浦, 可以代替 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 、在激光医疗方面, 激光打孔, 切割、焊接, 测距等方面均有广泛的应用前景, $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ 是一种很有前途的材料.

参 考 文 献

- [1] L. A. Harris, H. L. Yakel, The crystal structure of $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$. *Acta Cryst.*, 1968, **B24**(1) : 672
- [2] E. T. Schimitschek, D. F. Heller, End-pumped $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ laser performance. *Optical Engineering*, 1988, **27**(9) : 830
- [3] H. P. Jenssen, Spectroscopic properties and laser performance of Nd^{3+} in lanthanum beryllate. *J. App. Phys.*, 1976, **147**(4) : 1496
- [4] L. S. Goldberg, J. N. B. Bradford, Passive mode locking and picosecond pulse generation in $\text{Nd}^{3+}:\text{Plathanum beryllate}$. *Appl. Phys. Let.*, 1976, **29**(9) : 585
- [5] Norman. P. Barnes, Marke. Storm, Patricial. Cross *et al.*, Efficiency of Nd^{3+} laser materials with laser diode. *IEEE, J. Quant. Electron.*, 1990, **QE-28**(3) : 558

Spectroscopic Properties of Nd^{3+} Ions in $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ Crystal

Zhang Xiurong Zhang Xinmin Shen Yafang Wu Guangzhao

(*Shanghai Institute of optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 20 July 1993; revised 20 September 1993)

Abstract The $\text{Nd}^{3+}:\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ ($\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$) is a biaxial crystal with monoclinic structure and space group $C_{2h}^6 - C_2/C$. The fluorescence spectra are polarization lines, the peak wavelength $\lambda = 1.07 \mu\text{m}$ for $E // X$ and $\lambda = 1.079 \mu\text{m}$ for $E // Y(b)$. The absorption, polarization fluorescence spectra (77 K°, 300 K°) and ${}^4F_{3/2}$ fluorescent lifitime ($\tau = 135 \pm 5 \mu\text{s}$) of the $\text{Nd}^{3+}:\text{BEL}$ crystal were measured. The crystal is suitable laser material for LD pump based on the analysis of spectroscopic properties and comparison with $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$.

Key words biaxial crystal, spectral properties, polarization spectra.