

# Nd<sup>3+</sup>:Ca<sub>9</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> 晶体生长和光谱分析

林州斌 张莉珍 王国富

(中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002)

**摘要** 采用提拉法生长出了尺寸为  $\phi 30\text{ mm} \times 35\text{ mm}$  的 Nd<sup>3+</sup>:Ca<sub>9</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> 晶体,测得晶体中 Nd<sup>3+</sup> 离子的有效分凝系数为 0.75,其粉末二阶非线性光学系数约为 KDP 的 1.5 倍,晶体的维氏硬度为 362。光谱分析表明其 809 nm 处的吸收半峰全宽(FWHM)为 13nm,吸收跃迁截面为  $1.50 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ ,适合采用 GaAlAs 激光二极管抽运;晶体的最强发射峰位于 1069 nm,其发射跃迁截面为  $1.35 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ ,荧光寿命为 103  $\mu\text{s}$ 。研究结果表明该晶体有望成为一种新的自倍频激光晶体。

**关键词** 非线性光学;Nd<sup>3+</sup>:Ca<sub>9</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> 晶体;提拉法;光谱分析

**中图分类号** O78 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0416002

## Growth and Spectroscopic Properties of Nd<sup>3+</sup>:Ca<sub>9</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> Crystal

Lin Zhoubin Zhang Lizhen Wang Guofu

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences,  
Fuzhou, Fujian 350002, China)

**Abstract** A Nd<sup>3+</sup>-doped Ca<sub>9</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> crystal with high optical quality and dimension of  $\phi 30\text{ mm} \times 35\text{ mm}$  has been grown by the Czochralski method. The effective segregation coefficient of Nd<sup>3+</sup> ion is measured as 0.75. The parameter of second-order nonlinear optical coefficient of the powder is 1.5 times as large as that of KDP crystal. Its Vickers hardness is 362. The spectral properties of Nd<sup>3+</sup>:Ca<sub>9</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> crystal have been investigated that the absorption cross section is  $1.50 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$  with full width half maximum (FWHM) of 13 nm at 809 nm, which fits to be pumped by GaAlAs laser diode. The emission cross section is  $1.35 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$  and the fluorescence lifetime is 103  $\mu\text{s}$  at the highest emission peak of 1069 nm. The results show that the Nd<sup>3+</sup>:Ca<sub>9</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> crystal is a new self-frequency-doubling crystal.

**Key words** nonlinear optics; Nd<sup>3+</sup>:Ca<sub>9</sub>Y(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> crystal; Czochralski method; spectra analysis

**OCIS codes** 160.3380; 190.4400; 300.1030

## 1 引言

近年来,随着半导体激光器(LD)的迅速发展,LD抽运晶体激光器的研制和生产成了高新技术及其相关产业的一个热点,特别是直接输出蓝绿光的微型固体激光器。由于其输出稳定、体积小、结构紧凑、效率高、寿命长及价格低等优点,在高密度数据存储、光纤通讯、数字视频技术、彩色激光显示、印刷、激光医疗器件、激光制冷以及水下通讯、海洋资源探测等国民经济和国防领域拥有巨大的应用前景和经济价值,而受到各国材料科学家的重视。

目前,产生蓝绿激光的中小型全固态激光器,主要采用激光晶体加上非线性光学晶体的技术来实现。而采用自倍频技术也可获得蓝绿色激光,其具有的独特优越性,是制造紧凑、高效率微型激光器的理想材料。但迄今为止,由于各种原因,尚无商品化的自倍频晶体得到应用,因此研究更多更适合制作这种激光器的激光非线性复合功能晶体成为非线性光学研究领域的热点之一。

Ca<sub>9</sub>R(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (R=Bi<sup>3+</sup> or Re<sup>3+</sup>)是近年来发现的一种新的非线性光学晶体,它属于三方晶系,R3空间

收稿日期: 2010-08-20; 收到修改稿日期: 2010-11-01

基金项目: 国家自然科学基金(60578009)资助课题。

作者简介: 林州斌(1968—),男,博士,研究员,主要从事非线性光学晶体和激光晶体材料等方面的研究。

E-mail: lzb@fjirsm.ac.cn

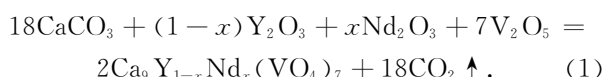
群,结构和  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  比较相似。该系列晶体均具有较大的非线性系数,如  $\text{BiCa}_9(\text{VO}_4)_7$  的倍频效应(SHG)是 KDP 的 3 倍以上,而其他  $\text{RCa}_9(\text{VO}_4)_7$  晶体的 SHG 都大于 1 倍的 KDP<sup>[1,2]</sup>。由于该系列化合物均为同成分熔化的化合物,可以采用提拉法来进行生长,具有容易生长的优点。而由于基质晶体的组成中具有稀土离子,因而在其中掺入稀土激活离子时,将不会引起晶格畸变而破坏晶体的稳定性,不会影响基质晶体的非线性功能,可实现较大浓度的掺杂,将有望获得实用的、新的自倍频晶体。

$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  是  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  系列晶体中具有较好综合性能的晶体,本课题组已采用提拉法生长出了具有较好光学质量的  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体,并测定了该晶体的相关参数<sup>[3]</sup>。本文报道了掺杂  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的生长、 $\text{Nd}^{3+}$  离子在晶体中的有效分凝系数、晶体粉末二阶非线性光学系数和硬度等,测试分析了晶体的吸收光谱和荧光光谱,采用 Judd-Ofelt 理论计算了晶体的光谱参数,研究结果表明该晶体有望成为一种新的自倍频激光晶体。

## 2 实 验

### 2.1 晶体生长

$\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体采用提拉法生长。其原料的合成采用固相合成法,所用原料是纯度为 4N 的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 其反应式为



按化学计量比称取药品(实验中  $x=5\%$ ,即初始原料中 Nd 的掺杂原子数分数为 5%),称量精度为 0.01 g,其中  $\text{V}_2\text{O}_5$  过量的原子数分数为 1%,以补偿在合成过程中  $\text{V}_2\text{O}_5$  的挥发所造成的组分偏离。合成过程中升温速度为  $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ ,在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  恒温 4 h,在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  恒温 8 h。重复合成多次,直到粉末 X 射线衍射(XRD)谱图显示为  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  单相。

晶体生长采用中频电源加热的 DJ-400 单晶炉,采用尺寸为  $\phi 45\text{ mm} \times 42\text{ mm}$  钛金坩锅,  $\text{N}_2$  作保护气氛。后加热器用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管、铂金反射片和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷盖片等制作而成。晶体生长的工艺参数为生长温度  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  左右,提拉速度  $1.0\sim 1.5\text{ mm}/\text{h}$ ,转速  $10\sim 25\text{ r}/\text{min}$ 。生长结束后往炉膛内充入少量的  $\text{O}_2$ ,恒温数小时,然后缓慢退火至室温,图 1 为生长出的尺寸为  $\phi 30\text{ mm} \times 35\text{ mm}$  的  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体。将晶体的晶片经抛光后采用 401MVA<sup>TM</sup> 显微维氏硬度计测量硬度,测得其硬度值为 362。



图 1  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体

Fig. 1  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  crystal

### 2.2 晶体中 $\text{Nd}^{3+}$ 离子有效分凝系数的测定

采用电感耦合等离子体发射光谱分析法测量了  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体中  $\text{Nd}^{3+}$  离子的掺杂浓度,可计算出掺杂离子在晶体中的有效分凝系数为

$$k_e = \frac{C_s}{C_l} \quad (2)$$

式中  $C_s$  为晶体中掺杂离子的平均浓度,  $C_l$  为熔体中掺杂离子的平均浓度。测得晶体中  $\text{Nd}^{3+}$  的原子数分数为 3.73%,而原料中所加入的  $\text{Nd}^{3+}$  原子数分数为 5.0%,由此计算得到其有效分凝系数为  $k_e=0.75$ 。

### 2.3 晶体非线性光学系数的测定

晶体的二阶非线性光学系数是采用 Kurtz 粉末法<sup>[4]</sup>测得的。将所生长的  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体切下一小片,磨成粒度约为  $70\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  的粉末,以重复频率为 10 pulse/s 的发射波长为 1060 nm 的 Nd:YAG 激光为激发源,使受激的粉末发射出 530 nm 的绿光,用光电倍增管记录其强度,通过和 KDP 的信号强度比较,得到其相对二阶非线性光学系数。实验测得  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的二阶非线性光学系数约相当于 KDP 的 1.5 倍。

### 2.4 吸收与发射光谱测定

从提拉法生长出的  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体中切割出一小块厚度约为 1 mm 的晶片,端面抛光,用它做吸收光谱、荧光光谱及寿命等的测量。所有的光谱测试均在室温下进行,吸收光谱测量所用的仪器是 Perkin Elmer UV-VIS-NIR (Lambda-35) 紫外可见分光光度计;荧光光谱采用爱丁堡仪器公司生产的 FLS920 荧光光谱仪,荧光信号的接收采用 HAMAMATSU/R5509(300~1750 nm) 探测器,测量荧光光谱所用的激发光源是脉冲氙灯。测量荧光寿命所用的激发光源为超短脉冲氙灯。

$\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体室温下的吸收光谱如图 2 所示,室温下的荧光光谱如图 3 所示。图 2 吸

收谱图中的吸收背底来源于晶体基质的吸收,在计算吸收面积时应予以扣除。

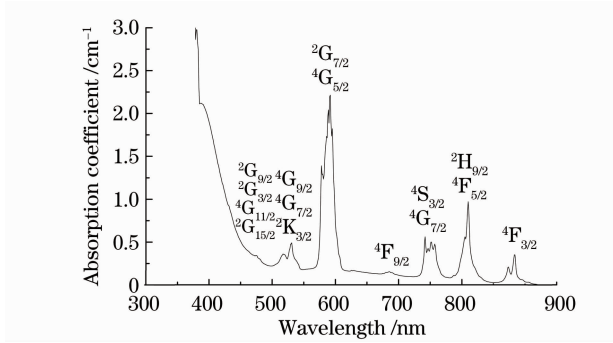


图2  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体在室温下的吸收光谱  
Fig.2 Absorption spectrum of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  crystal at room temperature

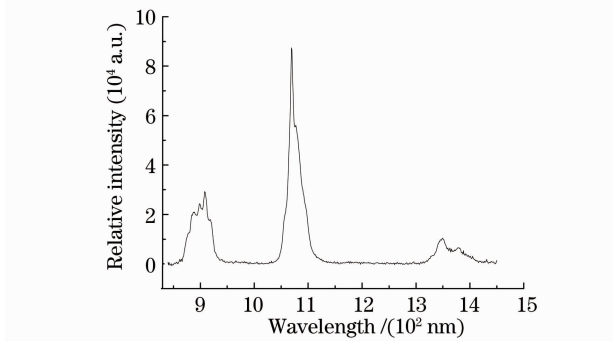


图3  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体在室温下的荧光光谱  
Fig.3 Fluorescence spectrum of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  crystal at room temperature

### 3 Judd-Ofelt 理论计算

根据 Judd-Ofelt 理论<sup>[5,6]</sup>,从  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂基质的吸收光谱中可计算出  $\text{Nd}^{3+}$  离子激发态  $^4\text{F}_{3/2}$  的辐射寿命以及跃迁到激光下能级  $^4\text{I}_j$  的跃迁几率、跃迁截面、荧光强度、荧光分支比和量子效率等重要的发光参数。在实际应用中,为了简便计算,常采用三参数方法,同时由于通常情况下磁偶极跃迁与电偶极跃迁强度相比较要弱近一个数量级,对谱线强度贡献不大,所以在计算时将其忽略不计。

利用(3)式<sup>[7]</sup>,可求出  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  吸收光谱中  $\text{Nd}^{3+}$  的实验谱线强度  $S_{\text{mea}}$ :

$$\int \alpha(\lambda) d\lambda = \rho \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}}{3ch(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S, \quad (3)$$

式中  $e$  为电子质量,  $h$  为普朗克常数,  $c$  为光速,  $\rho$  为  $\text{Nd}^{3+}$  离子格位浓度,  $\bar{\lambda}$  为跃迁平均波长,  $J=9/2$ ,  $n$  为折射率,采用激光自准直方法测得室温下  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体 632.8 nm 处的折射率值约为 1.92。

根据  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的吸收光谱中  $\text{Nd}^{3+}$  各吸收峰对应的能级以及  $\text{Nd}^{3+}$  的约化矩阵元  $U^{(\lambda)}$ ,利用下式,可计算出谱线强度  $S_{\text{cal}}$ :

$$S_{\text{cal}} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \times$$

$$|\langle 4f^n[(S,L)J] \| U^{(\lambda)} \| 4f^n[(S',L')J'] \rangle|^2, \quad (4)$$

式中  $\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle$  为单位张量算符约化矩阵元,其值参考文献[8]。采用最小二乘方法可拟合出其唯象晶体场参数  $\Omega_{\lambda}$ 。

$\text{Nd}^{3+}$  离子  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_j$  能级跃迁的辐射跃迁几率为  $A$ ,由下式计算得出:

$$A[^4\text{F}_{3/2},(S,L)J] = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\bar{\lambda}} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times$$

$$\sum \Omega_{\lambda} |\langle ^4\text{F}_{3/2} \| U^{(\lambda)} \| (S,L)J \rangle|^2, \quad (5)$$

式中  $|\langle ^4\text{F}_{3/2} \| U^{(\lambda)} \| (S,L)J \rangle|^2$  的数值参考文献[9],  $J'=3/2$ 。

辐射寿命可由下式得到:

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_{S,L,J} A[(S',L')J',(S,L)J]}. \quad (6)$$

荧光分支比则由下式算出:

$$\beta[(S,L)J] = \frac{A[(S',L')J';(S,L)J]}{\sum_{S,L,J} A[(S',L')J',(S,L)J]}. \quad (7)$$

荧光量子效率为

$$\eta_c = \frac{\tau_f}{\tau_{\text{rad}}}, \quad (8)$$

式中  $\tau_f$  为荧光寿命。

### 4 结果与讨论

从  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体吸收光谱图中可观察到由  $\text{Nd}^{3+}$  的  $4f^3-4f^3$  能级跃迁所引起的在 529,589,748,809 和 885 nm 处的强吸收峰。根据  $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$  的能级图,可定出  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体中吸收峰相应的  $\text{Nd}^{3+}$  离子能级跃迁归属,如图 2 所示。其中 809 nm 处的吸收半峰全宽(FWHM)为 13 nm,远大于激光二极管 GaAlAs 发射带的 FWHM(3 nm),因此很适合于商业化激光二极管(GaAlAs)抽运,并有利于提高激光器件的稳定性。

由于  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体中  $\text{Nd}^{3+}$  原子数分数为 3.73%,根据其结构数据<sup>[2]</sup>可计算得其浓度为  $N_c=5.77 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。由吸收跃迁截面计算公式可获得  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体在 809 nm 波长的吸收跃迁截面为  $\sigma_a=1.50 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 。

从室温荧光光谱图中可观察到 3 个发射谱带,它

们分别位于 863~938, 1036~1121 和 1313~1409 nm 区域,其分别对应于 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (908 nm),  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1069 nm)和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (1349 nm)能级跃迁。其在 1069 nm 的发射跃迁截面为  $\sigma_e = 1.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。测量了  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的室温荧光寿命,采用指数函数  $y = y_0 + A\exp(-x/t)$  对荧光衰减曲线进

行拟合,得到它的荧光寿命  $\tau_f = 103 \mu\text{s}$ 。

从  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的室温吸收光谱中可标定出  $\text{Nd}^{3+}$  的 7 个吸收谱带,用 Origin 软件算出 7 个吸收带的积分吸收系数  $\int \alpha(\lambda) d\lambda$  (表 1)。由 (3) 式计算出  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体吸收光谱中  $\text{Nd}^{3+}$  的实验谱线强度  $S_{\text{meas}}$ , 其值如表 1 所示。

表 1  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的实验和计算的吸收谱线强度和积分吸收系数

Table 1 Measured and calculated absorption spectral line strength and integrated absorption coefficient of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  crystal

$\lambda/\text{nm}$	$\int \alpha(\lambda) d\lambda / (10^{-19} \text{ cm}^2)$	$S_{\text{meas}} / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$S_{\text{cal}} / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$J$ manifold
883	4.203	2.137	2.561	${}^4F_{3/2}$
809	12.17	6.760	6.275	${}^2H_{9/2}, {}^4F_{5/2}$
750	8.185	4.900	5.245	${}^4S_{3/2}, {}^4F_{7/2}$
686	0.674	0.441	0.411	${}^4F_{9/2}$
589	37.75	28.778	28.773	${}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2}$
525	5.111	4.371	4.527	${}^4G_{9/2}, {}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2}$
470	1.313	1.254	0.704	${}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^4G_{11/2}, {}^2K_{15/2}$

根据  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的吸收光谱中  $\text{Nd}^{3+}$  各吸收峰对应的能级以及  $\text{Nd}^{3+}$  的约化矩阵元  $U^{(\lambda)}$ 。利用(4)式,采用最小二乘法拟合出其唯象晶体场参数  $\Omega_\lambda$  为  $\Omega_2 = 23.29 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ;  $\Omega_4 = 9.43 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ;  $\Omega_6 = 7.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

根据拟合得到的  $\Omega_\lambda$  参数计算出谱线强度  $S_{\text{cal}}$ , 结果如表 1 所示。谱线强度的实验值和计算值的均方根误差采用下式:

$$\Delta S = \sqrt{\frac{\sum_1^{10} (S_{\text{meas}} - S_{\text{cal}})^2}{N_{\text{tr}} - N_{\text{par}}}}, \quad (9)$$

进行计算,结果为 4.04%,表明理论计算的误差较小,结果较为可信。

由(5)和(7)式可求出 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$  能级跃迁的辐射跃迁几率  $A$  和荧光分支比  $\beta$ , 结果如表 2 所示。辐射寿命可由(6)式算出:  $\tau_r = 145 \mu\text{s}$ 。那么,荧光

量子效率  $\eta = \tau_f / \tau_r = 103 / 145 = 71\%$ 。

表 2  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$  的荧光分支比和跃迁几率

Table 2 Fluorescence branch ratios and transition probability of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  crystal  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$

${}^4F_{3/2} \rightarrow (S, L)J$	Wavelength /nm	$\beta$	$A/\text{s}^{-1}$
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	908	0.460	3162
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1069	0.456	3139
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1349	0.080	560
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1880	0.004	27

对于以  $\text{Nd}^{3+}$  为激活离子的激光材料来说,常引入光谱质量参数  $\chi$  来衡量晶体的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  跃迁与 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  跃迁的荧光分支比的相对大小<sup>[10]</sup>。这里  $\chi = \Omega_4 / \Omega_6$ , 当  $\chi$  较小时,有利于 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  的跃迁,其荧光分支比较大;反之,是 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  跃迁的荧光分支比较大。表 3 列出了一些常见的钒酸盐激光

表 3 一些掺  $\text{Nd}^{3+}$  离子钒酸盐晶体的光谱参数

Table 3 Spectral parameters of some  $\text{Nd}^{3+}$ -doped vanadate crystals

Crystal	$\Omega_2 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\chi$	$\beta_{\text{cal}} {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	$\tau_{\text{rad}} / \mu\text{s}$	$\eta_c / \%$	Ref.
14.3% $\text{Nd}^{3+}:\text{Sr}_2\text{La}_{0.667}(\text{VO}_4)_2$	10.992	5.110	6.949	0.735	0.395	163	54.7	
5.4% $\text{Nd}^{3+}:\text{Ba}_2\text{La}_{0.667}(\text{VO}_4)_2$	6.473	3.820	3.530	1.082	0.444	267	57.5	[11]
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	13.534	5.967	5.481	1.089	0.416	155	14.0	
$\text{Nd}:\text{YVO}_4$	4.667	2.641	4.047	0.653	0.360	—	—	[12]
0.5% $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$	12.629	4.828	8.425	0.573	0.369	109.8	—	[12]
3.73% $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	23.29	9.43	7.27	1.29	0.460	145	71.0	

晶体的 Judd-Ofelt 参数,从表中可看出,相比较而言  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的唯象参数比较大,而且其  $\chi$  值也最大,因而其  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  跃迁的荧光分支比也比其它晶体来得大,从理论计算上表明了  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体作为蓝光激光材料的可能性。

## 5 结 论

采用提拉法生长出了高质量大尺寸的  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体,测得  $\text{Nd}^{3+}$  离子的分凝系数为 0.75,其粉末二阶非线性光学系数约为 KDP 的 1.5 倍,晶体的维氏硬度为 362。光谱分析表明  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的最强吸收峰位于 809 nm,其 FWHM 为 13 nm,远大于激光二极管 GaAlAs 发射带的 FWHM 为 3 nm,因此很适合于商业化激光二极管 (GaAlAs) 抽运,并有利于提高激光器件的稳定性。其在 809 nm 波长的吸收跃迁截面为  $\sigma_a = 1.50 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 。在 1069 nm 的发射跃迁截面为  $\sigma_e = 1.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。荧光寿命  $\tau_f = 103 \mu\text{s}$ 。采用 Judd-Ofelt 理论计算得到其唯象晶体场参数  $\Omega_2 = 23.29 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 9.43 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 7.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 荧光量子效率  $\eta = 71\%$ 。和一些常见的钒酸盐激光晶体相比,  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体的唯象参数比较大,其光谱质量参数  $\chi$  值也较大,结果表明  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶体有望成为新的自倍频蓝光激光材料。

## 参 考 文 献

1 A. A. Belik, V. A. Morozov, S. V. Grechkin *et al.*. Crystal

- structure of double vanadates  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ . II. R = Tb, Dy, Ho, and Y [J]. *Crystallography Reports*, 2000, **45**(3): 389~394
- 2 J. S. O. Evans, J. Huang, A. W. Sleight. Synthesis and structure of  $\text{ACa}_9(\text{VO}_4)_7$  compounds, A=Bi or a rare earth[J]. *J. Solid State Chemistry*, 2001, **157**(2): 255~260
- 3 Lin Zhoubin, Wang Guofu, Zhang Lizhen. Growth of a new nonlinear optical crystal  $\text{YCa}_9(\text{VO}_4)_7$ [J]. *J. Crystal Growth*, 2007, **304**: 233~235
- 4 S. K. Kurtz, T. T. Perry. A powder technique for evaluation of nonlinear optical materials[J]. *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**(8): 3798~3802
- 5 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~756
- 6 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~516
- 7 W. B. Fowler, D. L. Dexter. Relation between absorption and emission probabilities in luminescent centers in ionic solids[J]. *Phys. Rev.*, 1962, **128**(5): 2154~2160
- 8 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4424~4432
- 9 W. F. Krupke. Induced-emission cross-sections in neodymium laser glasses[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1974, **10**(4): 450~457
- 10 A. Kaminski, B. P. Sobolev, K. Bagdasar *et al.*. Investigation of stimulated emission of  $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{13/2}$  transition of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in crystals [J]. *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1974, **26**(1): 63~65
- 11 Zhuang Naifen. The Study of Laser Crystals of  $\text{R}^{3+}:\text{A}_2\text{La}_{0.667}(\text{VO}_4)_2$  (R = Nd, Yb, A = Sr, Ba) and  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  [D]. Fuzhou, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, 2005. 64~91
- 庄乃锋. 激光晶体  $\text{R}^{3+}:\text{A}_2\text{La}_{0.667}(\text{VO}_4)_2$  (R = Nd, Yb, A = Sr, Ba) 和  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  的研究[D]. 福州: 中科院福建物质结构研究所. 2005, 64~91
- 12 Jiang Huaidong, Zhang Huaijin, Wang Jiyang *et al.*. Optical and laser properties of  $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$  crystal[J]. *Opt. Commun.*, 2001, **198**(4): 447~452