

$\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的生长、热与光谱性能

黄新阳

(江西财经大学 功能材料研究所, 南昌 330013)

摘 要: 研究了 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的生长、热学与光谱性能. 用提拉法生长出尺寸为 $\phi 15\text{mm} \times 25\text{mm}$ $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体. 在 330K 时该晶体的比热容为 $0.32 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$. 热膨胀实验结果显示该晶体沿 c 和 a 轴方向的热膨胀系数分别为 $2.767 \times 10^{-5}/\text{K}$ 和 $1.521 \times 10^{-5}/\text{K}$. 在 806 nm 附近 σ -和 π -偏振谱带的最大吸收截面分别为 $5.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $8.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 半高宽为 15 nm. σ -偏振 1062nm 和 π -偏振 1068 nm 处的发射截面分别为 $1.325 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 和 $1.937 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. 应用 Judd-Ofelt 理论, 获得了一些光谱参数. 振子强度参数为 $\Omega_2 = 25.40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 7.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 6.37 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 测量获得的荧光寿命和计算辐射寿命分别为 128 μs 和 198 μs . 量子效率为 64.64%.

关 键 词: $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体; 提拉法; 热性能; 光谱

中图分类号: TN244

文献标识码: A

Growth, Thermal and Spectroscopic Characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ Crystal

HUANG Xin-Yang

(Institute of Research on the Functional Materials, Jiangxi University of Finance and Economy, Nanchang 330013, China)

Abstract: The crystal growth, thermal and polarized spectroscopic characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal were investigated. The $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal up to $\phi 15\text{mm} \times 25 \text{ mm}$ was grown by Czochralski technique. The specific heat is $0.32 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ at 330K. The thermal expansion coefficients for c and a axes are $2.767 \times 10^{-5}/\text{K}$ and $1.521 \times 10^{-5}/\text{K}$, respectively. The absorption cross sections are $5.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $8.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at around 806 nm with the FWHM of 15 nm for σ -polarization and π -polarization, respectively. The emission cross sections are $1.325 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ at 1062nm for σ -polarization and $1.937 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ at 1068 nm for π -polarization. Based on Judd-Ofelt theory, some spectral parameters of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal are obtained. The parameters of oscillator strengths Ω_λ are: $\Omega_2 = 25.40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 7.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 6.37 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The radiative and fluorescence lifetimes are 198 μs and 128 μs , respectively. The quantum efficiency η is 64.64%.

Key words: $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal; pulling method; thermal characteristics; spectroscopy

随着高功率激光二极管(LD)高速发展及商业化, 探索适合 LD 泵浦的激光晶体材料越来越受到学术界、产业界的重视^[1]. 通式为 $\text{MRe}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{Re}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$ 等)的碱金属和稀土离子的双金属钼酸盐晶体就是其中的一类. 这类化合物荧光猝灭小、在空气中化学稳定、非线性立方极化率 χ^3 值高, 可掺杂激活离子浓度高, 适用于制成半导体光泵浦、低阈值的微小型激光器, 因此

是一类优良的固态激光基质材料, 引起人们的关注, 并对其合成、结构、光谱和激光性能进行了系统的研究^[2-10].

$\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体属于典型的四方晶系白钨矿(CaWO_4)结构, 其中一价的 Li^+ 和三价的 Bi^{3+} 离子共同无序占据了 Ca^{2+} 离子的格位, 它的晶胞参数是 $a=b=0.523\text{nm}$, $c=1.149\text{nm}$ ^[11]. 作为激光晶体基质研究相对较少, 仅报道过稀土掺杂 $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体

收稿日期: 2010-04-02; 收到修改稿日期: 2010-06-02

基金项目: 国家自然科学基金(60808033); 江西省自然科学基金(2008GZW0012)

National Nature Science Foundation of China (60808033); Nature Science Foundation of JiangXi Province(2008GZW0012)

作者简介: 黄新阳(1976-), 男, 博士, 副教授. E-mail: xyhuang0202@hotmail.com

的光谱性能^[12-14]. 它属于无序结构, 掺杂的光学活性离子处于不同的晶体场下, 吸收和发射谱带出现非均匀性加宽, 有利于 LD 泵浦和可作可调谐激光晶体; 钼酸根具有明显的共价键成份, 多面体中氧离子受到邻近高价态钼极化作用而使激活离子的浓度猝灭效应减弱, 这有利于提高稀土离子的掺杂浓度; 该晶体属于同成分熔化合物, 可以直接从熔体中提拉生长出单晶^[12-14]. 迄今为止, 未有相关文献报道过 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的生长、热和光谱性能. 本文将报道 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的生长、热与光谱性能.

1 实验

1.1 晶体生长

$\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 属于同成分熔化合物^[13-14], 可采用提拉法生长. 生长所用的原料是分析纯的 MoO_3 、 Li_2CO_3 、 Nd_2O_3 和 Bi_2O_3 , 通过如下固相反应合成 $1/2\text{Li}_2\text{CO}_3 + (1-x)/2\text{Bi}_2\text{O}_3 + x/2\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_3 = \text{LiNd}_x\text{Bi}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 + \text{CO}_2\uparrow$ (1)

根据反应式(1)的化学计量比进行称量, 混和、压成片状, 在 600°C 烧结反应 48 h, 以上过程重复 3 次. 使用 $\phi 45\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的铂金坩埚作为生长容器. 晶体生长装置为国产型号为 DJL-400 的单晶炉, 加热装置用 25kW 闸管中频感应电源, 双铂-铑 (Pt/Rh30-Pt/Rh10) 热电偶测温, 英国产欧陆-818 型温度控制器控温, 其控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$. 生长条件为: 拉速为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm/h}$, 转速为 $10 \sim 20 \text{ r/min}$, 冷却速率为 $10 \sim 30^\circ\text{C/h}$. 初次生长时采用铂金丝做籽晶, 然后将所生长出的晶体定向后, 切割出小晶体作为生长籽晶, 得到了尺寸为 $\phi 15\text{mm} \times 25 \text{ mm}$ 晶体, 如图 1 所示.

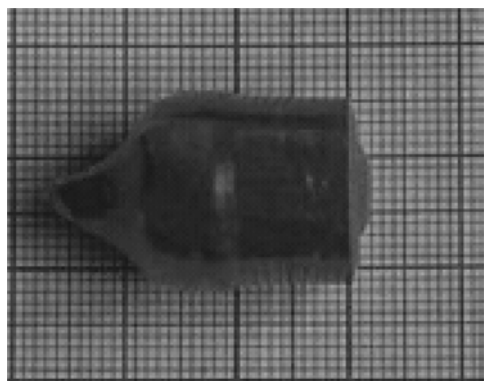


图 1 提拉法生长 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的照片

Fig. 1 Photo of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal grown by Czochralski technique

1.2 性能测试

从生长出的晶体中分别按上、中、下三个部位各取一小片的晶体, 将它们研成粉末, 取质量等同的粉末混合均匀, 用于 X 射线粉末衍射 (XRD)、差热 (DSC) 和稀土离子的掺杂浓度等测试. 采用德国 Netzsch 公司 STA449C 热综合分析仪对所生长的 LBW 晶体进行 DSC 测试, 样品放在氧化铝固定器中, 在空气气氛中以 5 K/min 的速率加热; 掺杂 Nd^{3+} 浓度采用等离子耦合原子发射光谱 (ICP-AES) 测试, 采用 D/max-rA 衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射 $\lambda=0.154056\text{nm}$) 收集 X 射线粉末衍射数据. 采用 401MVATM 显微维氏硬度计来测量晶体的硬度.

对提拉法生长所获得的晶体进行定向, 沿着 (001) 切割出尺寸为 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.9\text{mm}$ 的晶片, 平行 c 轴的两个面抛光, 用于偏振吸收光谱、荧光寿命和偏振荧光光谱的测量. 实验中入射方向 E 分别平行和垂直于 c 轴方向, 标记为 σ -偏振和 π -偏振. 用 Perkin Elmer UV-VIS-NIR (Lambda-900) 型紫外可见近红外分光光度计测量晶体的室温偏振吸收光谱. 用爱丁堡仪器公司生产的 FLS920 荧光光谱仪测量了室温偏振荧光光谱和荧光寿命. 荧光信号接收采用 HAMMAMATSU/R5509 ($300 \sim 1700\text{nm}$) 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是超短脉冲氙灯.

2 结果与讨论

2.1 晶体质量分析与分凝系数

通过 ICP-AES 方法, 测得 Nd^{3+} 的浓度 $C_{\text{crys}} = 1.9\text{at}\%$, $C_{\text{sol}} = 3\text{at}\%$ (C_{crys} 表示生长的晶体中 Nd^{3+} 的浓度, C_{sol} 为 Nd^{3+} 的初始浓度), 通过公式 $K_m = C_{\text{crys}}/C_{\text{sol}}$ 计算出 Nd^{3+} 在 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体中的分凝系数为 0.63. 由于 Nd^{3+} 与 Bi^{3+} 半径相差较大, 较难进入 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶格, 故分凝系数较小.

由图 1 可知, 获得 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体颜色为暗红色, 这可能是缺氧形成色心引起的^[15]. 晶体在缺氧气氛中生长易出现 Mo^{5+} 离子或产生氧缺陷, 从而导致形成色心^[15]. 因此, 晶体需要在富氧气氛中退火. 将这些晶体置入马弗炉中, 以 40°C/h 的升温速率升温至 600°C , 恒温 24~48h, 然后以 15°C/h 的降温速率降温至室温. 结果表明经退火处理后的晶体色心减少.

2.2 吸收光谱与 Judd-Ofelt 理论分析

图 2 示出 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的室温偏振吸收光谱. 其轮廓与其它白钨矿结构的双金属钨酸盐

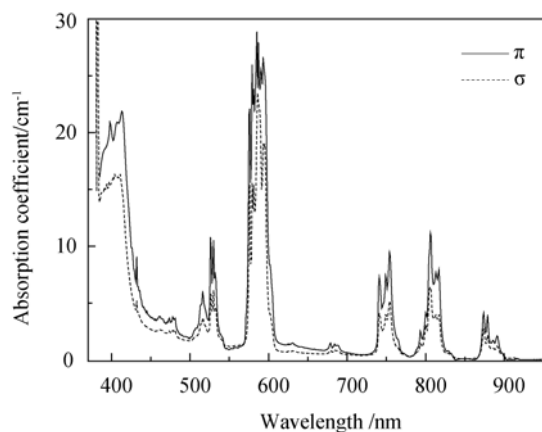


图 2 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的偏振吸收光谱
Fig. 2 Polarized absorption spectra of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal at room temperature

和钼酸盐晶体相似, 如: $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ ^[3] 和 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ ^[4] 晶体. 该光谱含有许多条强的谱线, 中心位置分别位于 462、526、585、679、754、806 和 874 nm, 它们是由于 Nd^{3+} 的 $4f^3 \rightarrow 4f^3$ 跃迁引起的. 在 806nm 附近处有较强的吸收峰, 与商业化的激光二极管 GaAlAs 发射的波长(797~810 nm)能够很好地耦合. 且表现出较强的偏振性, π -偏振谱峰的吸收系数约为 σ -偏振的 2 倍. 用公式 $\sigma_a = \alpha/\rho$ (α 为在波长 λ 处的吸收系数, ρ 为晶体中 Nd^{3+} 的浓度)计算获得相应的吸收截面为 8.35×10^{-20} 和 $5.04 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. 而且在 806 nm 附近的吸收峰谱线宽约为 15nm, 可与其它白钨矿结构的双金属钨酸盐和钼酸盐晶体相比(见文献[4]的表 5), 这样宽的吸收带足够抵消温度变化所带来的不利因素, 放松了对泵浦源 LD 温度控制的要求, 同时也有利于激光晶体对泵浦光的吸收. 这非均匀加宽行为可能是由于 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的短程无序结构而产生的.

Judd-Ofelt 理论^[15-17]已经成为一种计算玻璃和晶体中稀土离子发光强度的比较有效的方法. 利用 Judd-Ofelt 理论可通过吸收光谱计算振子强度参数 ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) 从而获得电偶极辐射跃迁几率、荧光分

支比、辐射寿命等光谱参数. 在计算过程中选择吸收谱存在的七个谱带, 确定 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的 Nd^{3+} 振子强度参数, 从而获得其它光谱参数. 详细的计算过程与文献^[4, 18-19]相一致. 计算过程中所涉及的参数有: $\bar{\lambda}$ 为平均波长, J 为基态总角动量子数(对 Nd^{3+} $J=9/2$), 初态为基态的 Nd^{3+} 的约化矩阵元 $U^{(\lambda)}$ 由文献[20-21]给出, n 为晶体的折射率, 由文献[14]中的色散方程计算得到的折射率 n 与 Nd^{3+} 的实验强度 S_{exp} 、计算谱线强度 S_{cal} 和平均吸收系数积分一起总结在表 1 中.

利用最小二乘法拟合出 Ω_2 参数, 获得的 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体振子强度参数为: $\Omega_2 = 25.40 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_4 = 7.793 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_6 = 1.17 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. 一般来说, 振子强度参数 Ω_2 反映晶体结构和配位对称性、有序性等, Ω_2 越大, 晶体的共价性越强, 反之, 离子性越强. Ω_4/Ω_6 的值与奇晶场项的大小及跃迁分支比密切相关, 比值越大说明晶场的五次项相对于晶场的三次项较小^[18]. 与文献[4]中表 2 中的数据相比, 可以看出其它双金属钨酸盐和钼酸盐晶体, 得到的 Ω_2 比其它双金属钨酸盐和钼酸盐晶体要大, $\Omega_4/\Omega_6 > 1$, 这说明该晶体具有较强的共价性, 晶体中的晶场的五次项相对于晶场的三次项较小.

为了评估计算的合理性, 根据公式 $rms\Delta S = \sqrt{\frac{\sum_1^n (S_{\text{exp}} - S_{\text{cal}})^2}{N_{\text{tr}} - 3}}$ 可以计算出谱线强度的实验值和理论值的均方根误差 $rms\Delta S$ 值与相对误差 $rms\Delta S/\Delta S$. 最后获得的相对误差为 2.89%, 远小于 15%, 这说明计算所得到的结果是有效合理的.

2.2 荧光光谱与发射截面

$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ 能级跃迁的谱线强度的计算值 S_{cal} , 辐射跃迁几率 A , 荧光分支比 β 的计算过程详见相关文献. 发射跃迁的约化矩阵元 $\left\langle \left\langle ^4F_{3/2} \parallel U_{\lambda} \parallel \left(\bar{S}, \bar{L} \right) J \right\rangle \right\rangle^2$ 来自文献[20-21]. 求出结果列于表 2 中.

表 1 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的实验和计算线性强度
Table 1 Experimental and calculated line strength of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal

Excited state	$\bar{\lambda}$ /nm	n	$\int k(\lambda) d\lambda / (\text{nm} \cdot \text{cm}^{-1})$	$S_{\text{exp}} / (\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$	$S_{\text{cal}} / (\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$
$^4F_{3/2}$	874	2.1431	41.500	1.78	2.13
$^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$	806	2.1374	114.600	5.35	5.45
$^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$	754	2.1321	91.500	4.56	4.58
$^4F_{9/2}$	684	2.1222	5.800	0.32	0.36
$^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$	586	2.1014	462.900	29.75	29.79
$^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	530	2.0834	66.690	4.79	4.22
$^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2}$	466	2.0515	7.061	0.58	0.59

表 2 Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ 晶体的计算荧光分支比 β 和辐射跃迁几率 A

Table 2 The calculated fluorescence branching ratios β, and spontaneous transition probabilities A of Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ crystal

Transition	$\bar{\lambda}$ /nm	$S_{\text{cal}}/(\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$	$A_{J,J'}/\text{s}$	$\beta_{J,J'}/\%$	$\tau/\mu\text{s}$
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1835	0.1834	16	0.30	198
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1330	1.3277	352	6.96	
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1070	3.4987	2132	42.24	
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	867	2.1359	2554	50.50	

图 3 示出 Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ 晶体的室温偏振荧光光谱. 从图中可以看出, 它们分别在 850~940 nm, 1035~1120 nm, 1320~1410 nm 区域有三个发射谱带, 分别对应 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 能级跃迁. 实验荧光分支比 β 由公式 $\beta = \int_a^b I(\lambda) d\lambda / \int_0^\infty I(\lambda) d\lambda$ 计算得到, 其结果列于表 3 中. 在此基础上可由 Füchtbauer-Ladenburg 公式^[22-23]计算 Nd³⁺ 主要跃迁 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J=9/2, 11/2$ 和 $13/2$) 的发射截面, 计算得到的结果也列于表 3.

在 Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ 荧光光谱中, 最强的发射谱带位于 1030~1140 nm, 属于 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁. 该谱带的中心波长位于 1068 nm, 相应的发射截面为 $1.935 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, 其值接近于其它双金属钨酸盐和钼酸盐晶体, 但是小于 Nd³⁺:YAG ($2.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$)^[23-24],

而且 ${}^4F_{3/2}$ 能级的量子效率较高. 因此更高的能量密度可贮存于 ${}^4F_{3/2}$ 能级, 有利于提高调 Q 性能.

850~934nm 的发射带属于 Nd³⁺ 的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁, 该谱带的最大发射截面为 $2.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 大于 Nd³⁺:LiLa(WO₄)₂ ($1.149 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[26]、Nd³⁺:NaLa(WO₄)₂ ($2.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[27], 小于 Nd³⁺:YAG ($4.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[24-25]. ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 跃迁的最大发射截面 ($1.964 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) 约为 1068 nm 的 1/10, 其值小于 Nd³⁺:YAG ($9.20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[24-25] 和 Nd³⁺:LiLa(WO₄)₂ ($2.627 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[26], 而大于 Nd³⁺:NaLa(WO₄)₂ ($1.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[27]. 故建议 Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ 晶体的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,13/2}$ 跃迁也可作为有效的激光通道.

2.3 荧光寿命

图 4 示出 804 nm 波长激发 Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ 晶体的荧光寿命衰减曲线, 采用单指数函数 $y=y_0+Ae^{-x/\tau}$ 对荧光衰减曲线进行了拟合, 得到了荧光寿命 $\tau=128 \mu\text{s}$. 通过 Judd-Ofelt 理论计算获得的辐射寿命为 $198 \mu\text{s}$. 因此该晶体的荧光量子效率 $\eta = \tau/\tau_r$ 为 64.64%, 比双金属钨酸盐和钼酸盐晶体要稍低(见文献[4]表 5), 根据所谓的能隙定律^[28-29], 无辐射跃迁几率取决于激发态能级与下一能级的能量间隙与晶体中基团的最大声子能量. 若能量间隙越大, 晶体中基团的最大声子能量越小, 则无辐射跃迁几率也相应越小. 在 ${}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4I_{15/2}$ 之间具有较大的能量间隙(约为 5040 cm^{-1}), 晶体中 MoO₄²⁻ 基团的最大声子能量较小($\sim 880 \text{ cm}^{-1}$)^[12], 需要 5~6 个声子来嫁接这两个能级, 故无辐射跃迁几率很小, 相应地该晶体中的 Nd³⁺ 间的交叉驰豫比较严重.

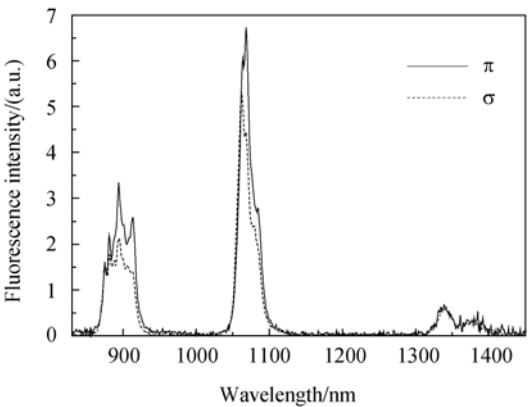


图 3 Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ 晶体的偏振荧光光谱
Fig. 3 Polarized fluorescence spectra of Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ crystal at room temperature

表 3 Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ 晶体的实验荧光分支比和发射截面

Table 3 Experimental fluorescence branching ratios and stimulated emission cross sections of Nd³⁺:LiBi(MoO₄)₂ crystal

Transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$	Polarization	Experimental fluorescence branching ratios $\beta/\%$	Stimulated emission cross section $\sigma_e/(\times 10^{-20} \text{ cm}^2) (\text{nm})$
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	σ	33.74	1.628 (894)
	π	37.08	2.792 (894)
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	σ	54.23	13.249 (1062)
	π	52.27	19.365 (1068)
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	σ	11.63	1.964 (1339)
	π	10.65	1.220 (1342)

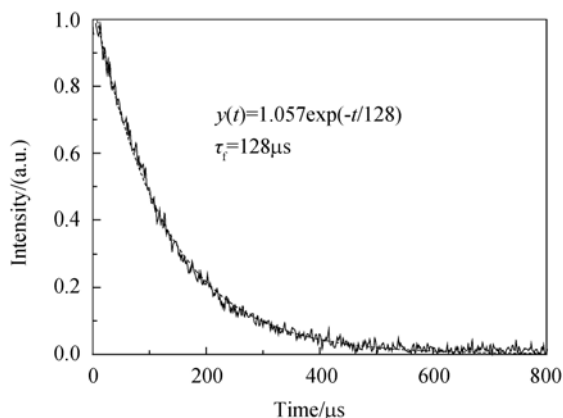


图 4 室温下 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体 $^4F_{3/2}$ 能级的荧光衰减曲线

Fig. 4 Fluorescence decay curve of $^4F_{3/2}$ energy level of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal at room temperature

2.4 热学性能

晶体的热膨胀是影响晶体生长及其应用的重要因素. 由于光吸收可导致晶体中存在一定的温度梯度; 若温度梯度过大, 将扰乱激光振荡和致使晶体开裂. $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体是四方晶系, 因此该晶体的热膨胀是各向异性的, 并且该晶体具有两个独立的基本热膨胀系数. 图 5 示出不同温度的 X 射线粉末衍射图. 使用 Topas 2 程序拟合图 5 的衍射数据可以得到相应温度的晶体晶胞参数. 所获得的晶胞参数 a 和 c 均随着温度升高而增大. $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体晶胞参数的相对热演化图插入于图 5 中. 通过线性拟合而获得直线的斜率, 它就是晶体的线性热膨胀系数. $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的热膨胀系数 α_c 、 α_a 及其比值 α_c/α_a 分别为 $2.767 \times 10^{-5}/\text{K}$ 、 $1.521 \times 10^{-5}/\text{K}$ 和 1.82. 与文献[4]表 6 中的双金属钼酸盐晶体相比较,

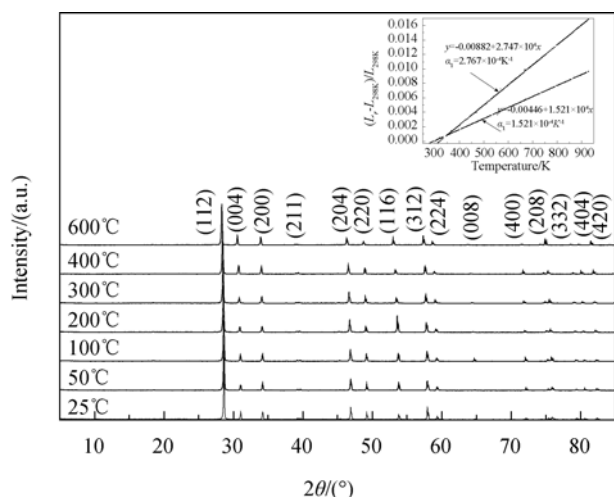


图 5 不同温度下的 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal at different temperatures

Insert is the in relative thermal evolution of the unit-cell parameters for $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal

$\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的热膨胀系数 α_c 和 α_a 数值比比 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ [4]、 $\text{Nd}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ [8]、 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ [30]、 $\text{Er}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ [31] 晶体要大, 而且 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的 α_c/α_a 值比 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ [4]、 $\text{Nd}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ [8]、 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ [30]、 $\text{Er}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ [31] 晶体要大, 这意味着 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体在生长过程中温度梯度过大或降温速率过快, 晶体容易发生开裂, 很难获得高质量大尺寸的单晶.

比热是反映晶体损伤阈值的一个重要参数. 如果晶体具有较大的比热, 表明在激光泵浦源的运作之下它的温度变化较小, 也就是说该晶体可能具有较大的损伤阈值. 图 6 示出了 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的比热与温度的关系曲线. 该晶体的热容随温度的升高而增大. 温度从在 50°C 到 450°C 的晶体的热容也从 $0.32 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ($171.46 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) 增加至 $0.48 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ($257.18 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$). 与文献[4]表 6 中的双金属钼酸盐晶体相比较, 50°C 是 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的比热略小于 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ [4]、 $\text{Nd}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ [8]、 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ [30]、 $\text{Er}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ [31] 晶体. 换句话说, $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的损伤阈值可能小于其它钼酸盐晶体.

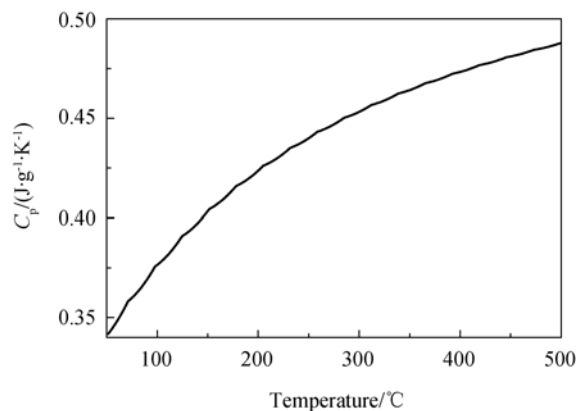


图 6 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的热容与温度关系曲线

Fig. 6 Dependence of the specific heat of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal on the temperature

3 结论

采用提拉法生长尺寸为 $\phi 15\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体. 通过相关实验确定了 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的热膨胀系数和比热. 应用 Judd-Ofelt 理论和 Füchtbauer-Ladenburg 方程, 经过相关计算, 获得振子强度参数、辐射跃迁几率、荧光分支比、辐射寿命、发射截面等光谱参数.

与双金属钼酸盐晶体相比较, $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体具有大的热膨胀各向异性 and 线性热膨胀系数、较小的比热, 故采用提拉法生长很难获得高质量大尺寸的单晶. 然而, 与双金属钼酸盐晶体相比较, $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体与 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体一样, 具有较宽的吸收谱带(在 806nm 附近), 有利于半导体泵浦; $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体的荧光寿命较长, 说明该晶体在上能级较易贮能, 易于产生激光振荡; 该晶体 1.06 μm 处的发射截面比 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体要大. 因此, $\text{Nd}^{3+}:\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体可望成为一种潜在的 LD 泵浦激光晶体材料.

参考文献:

- [1] 张怀金, 蒋民华(ZHANG Huai-Jin, *et al.*). 新型激光晶体材料研究进展. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(3): 417–424.
- [2] Stevens S B, Morrison C A, Allik T H, *et al.* Nd: $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ as a laser material. *Phys. Rev. B*, 1991, **43**(10): 7386–7394.
- [3] Huang X Y, Lin Z B, Zhang L Z, *et al.* Growth, spectral and lasing characteristics of Nd^{3+} -doped $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *J. Synth. Cryst.*, 2007, **36**(5): 971–977.
- [4] Huang X Y, Wang G F. Growth, thermal and spectroscopic characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**(22): 225401–1–7.
- [5] Chen Y J, Lin Y F, Gong X H, *et al.* Polarized spectral characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ crystal with perfect cleavage planes: a promising microchip gain medium. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2007, **24**(3): 496–503.
- [6] Kaminskii A A, Kholov A, Klevtsov P V, *et al.* Spectroscopy and stimulated emission of Nd^{3+} -doped tetragonal $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ disordered crystals. *Phys. Status Solidi A*, 1989, **114**(2): 713–719.
- [7] Petrov V, Rico M, Liu J, *et al.* Continuous-wave laser operation of disordered double tungstate and molybdate crystals doped with ytterbium. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**(23/24/25): 2371–2375.
- [8] Li Xiuzhi, Lin Zhoubin, Zhang Lizhen, *et al.* Growth, thermal and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *J. Cryst. Growth*, 2006, **290**(2): 670–673.
- [9] Cavalli E, Zannoni E, Mucchino C, *et al.* Optical spectroscopy of Nd^{3+} in $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(8): 1958–1969.
- [10] Ye Yicong, Long Xifa, Lin Wenxiong, *et al.* Diode-pumped CW lasing of $\text{Nd}:\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$. *Opt. Mater.*, 2007, **30**(2): 231–233.
- [11] Hanuza J, Mączka M, van der Maas J H. Polarized IR and Raman spectra of tetragonal $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ single crystals with scheelite structure. *J. Mol. Struct.*, 1995, **348**: 349–352.
- [12] Méndez-Blas A, Rico M, Volkov V, *et al.* Crystal field analysis and emission cross sections of Ho^{3+} in the locally disordered single-crystal laser hosts $\text{M}^+\text{Bi}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{M}^+=\text{Li}, \text{Na}; \text{X}=\text{W}, \text{Mo}$). *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(17): 174208–1–14.
- [13] Méndez-Blas A, Rico M, Volkov V, *et al.* Optical spectroscopy of Pr^{3+} in $\text{M}^+\text{Bi}(\text{XO}_4)_2$, $\text{M}^+=\text{Li}$ or Na and $\text{X}=\text{W}$ or Mo , locally disordered single crystals. *J. Phys.: Condens. Mater.*, 2004, **16**(12): 2139–2160.
- [14] Rico M, Méndez-Blas A, Volkov V, *et al.* Polarization and local disorder effects on the properties of Er^{3+} -doped $\text{XBi}(\text{YO}_4)_2$, $\text{X}=\text{Li}$ or Na and $\text{Y}=\text{W}$ or Mo , crystalline tunable laser hosts. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2006, **23**(10): 2066–2078.
- [15] Kuz'micheva G M, Zharikov E V, Subbotin K A, *et al.* X-ray diffraction study of the structure and defect system of nominally pure and Er^{3+} - and Ce^{3+} -activated $(\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{MoO}_4$ crystals. *Inorg. Mater.*, 2005, **41**(9): 998–1009.
- [16] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750–761.
- [17] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(2): 511–520.
- [18] 王晓丹, 徐晓东, 臧涛成, 等(WANG Xiao-Dan, *et al.*). $\text{Nd}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶体的生长与光谱性能研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2010, **25**(4): 435–440.
- [19] 李江, 杨志勇, 吴玉松, 等(Li Jiang, *et al.*). Nd^{3+} 离子掺杂 YAG 激光透明陶瓷的光谱性质及 Judd-Ofelt 理论分析. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(3): 429–433.
- [20] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions I: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} . *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10): 4424–4442.
- [21] Kaminskii A A, Boulon G, Buoncrisiani M, *et al.* Spectroscopy of a new laser garnet $\text{Lu}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ intensity luminescence characteristics, stimulated emission, and full set of squared reduced-matrix elements $|\langle U(t) \rangle|^2$ for Nd^{3+} ions. *J. Phys. Stat. Sol. A*, 1994, **141**(2): 471–494.
- [22] McCumber D E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Phys. Rev.*, 1964, **136**(4): A954–A957.
- [23] Aull B F, Jenssen H P. Vibronic interactions Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1982, **18**(2): 925–930.
- [24] DeShazer L. Vanadate crystals exploit diode-pump technology. *Laser Focus World*, 1994, **30**: 88–93.
- [25] Moncorge R, Chambon B, Rivoire J Y, *et al.* Nd doped crystals for medical laser applications. *Opt. Mater.*, 1997, **8**(1/2): 109–119.
- [26] Huang X Y, Fang Q, Yu Q M, *et al.* Thermal and polarized spectroscopic characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal. *J. Alloys Compd.*, 2009, **468**(1/2): 321–326.
- [27] García-Cortés A, Cascales C, De Andrés A, *et al.* Raman scattering and Nd^{3+} laser operation in $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2007, **43**(12): 157–167.
- [28] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 1973, **21**(5): 836–850.
- [29] Auzel F, Pellé F. Bottleneck in multiphonon nonradiative transitions. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(17): 11006–11009.
- [30] Huang X Y, Wang G F. Growth and optical characteristics of $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *J. Alloys Compd.*, 2009, **475**(1/2): 693–697.
- [31] Li X Z, Lin Z B, Zhang L Z, *et al.* Growth, thermal and spectroscopic characterization of $\text{Er}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *J. Cryst. Growth*, 2006, **293**(1): 157–161.