

# 各种稀土离子对掺钕无机液体激光性能影响的研究

张静筠 何静贞

(中国科学院长春应用化学所)

姚克敏

(浙江大学化学系)

**提要:** 本工作成功地合成了十四种稀土三氟醋酸盐,从而解决了各种稀土离子在  $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4$  或  $\text{ZrCl}_4$  体系中的溶解掺杂及消除水的猝灭作用问题。观察了十四种稀土离子对掺  $\text{Nd}^{3+}$  的  $\text{POCl}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4\text{—SnCl}_4$  混合体系的激光性能和荧光寿命的影响,得到了一些有规律性的数据。

## Investigation of the effects of various rare-earth ions on the performances of $\text{Nd}^{3+}$ doped inorganic liquid laser systems

Zhang Jingjun He Jingshen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Yao Kemin

(Department of Chemistry, Zhejiang University)

**Abstract:** Trifluoroacetates of 14 rare-earth ions were successfully prepared. Thus, we were able to solve the problem of doping these ions by dissolution and eliminating the quenching action of water in the system of  $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4$  or  $\text{ZrCl}_4$ . The effects of various rare-earth ions on laser performances and fluorescence life-time of the  $\text{Nd}^{3+}:\text{POCl}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4\text{—SnCl}_4$  system were observed. The results showed regularity in certain aspects.

### 一、引言

在激光玻璃和激光晶体中<sup>[1,2]</sup>,通过掺杂各种稀土离子,研究它们对  $\text{Nd}^{3+}$  光学性能的影响以及各种稀土离子之间能量传递的工作已有较多报道<sup>[3~7]</sup>。但在无机液体激光体系

[掺  $\text{Nd}^{3+}$  的  $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4$  (或  $\text{ZrCl}_4$ )] 类似的工作却不多见。

为提高液体激光器的转换效率和光学性能,研究  $\text{Nd}^{3+}:\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4$  或  $\text{ZrCl}_4$  液体激光体系中各种稀土离子的掺杂及其影响的一些规律性是很有意义的。稀土离子在液体

收稿日期: 1980年6月20日。

中掺杂虽然比在固体中容易实现,但也有困难。一是不许有水分引入体系,如有少量水必须经蒸馏除尽;二是要在同样条件下掺入浓度不同的稀土离子。因此选择什么形式的掺入物是一个甚为重要的问题。

我们经多次试验,制备了从La到Lu及Y等十四种稀土三氟醋酸盐[RE(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]\*,发现以稀土三氟醋酸形式作为POCl<sub>3</sub>-SnCl<sub>4</sub>或ZrCl<sub>4</sub>体系的掺入物是同时解决前述两个问题的较合适的途径。

## 二、实验部分

试剂、仪器装置及测试方法与[8]相同。

### 1. 稀土三氟醋酸盐的制备

以适合量的稀土氧化物RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* (纯度>99.95%)在水浴上加热溶解在一定量的三氟醋酸(沸程71.5~73.5°C)中过滤、蒸干研细后,置真空干燥箱内,于60~70°C 48小时烘干。对不易溶于三氟醋酸的高价Ce和Tb的氧化物采用加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和延长等特殊手段制备它们的三氟醋酸盐。

2. 掺入各种稀土离子(RE<sup>3+</sup>)的Nd<sup>3+</sup>:POCl<sub>3</sub>-SnCl<sub>4</sub>或ZrCl<sub>4</sub>体系激光工作物质的制备方法及操作与[8]相同。

## 三、实验结果与讨论

1. 稀土氧化物、氯化物和三氟醋酸盐在POCl<sub>3</sub>体系中的溶解行为。

初步工作表明,在掺Nd<sup>3+</sup>:POCl<sub>3</sub>-SnCl<sub>4</sub>或ZrCl<sub>4</sub>体系中,各种稀土氧化物不易溶解,稀土氯化物虽易溶解,但引入体系中的结晶水难以蒸出,严重影响Nd<sup>3+</sup>激光输出功率。我们制得的十四种稀土三氟醋酸盐均能以适合的量掺入该体系,引入的少量水和三氟醋酸可通过蒸馏除尽。

2. 各种RE<sup>3+</sup>对掺Nd<sup>3+</sup>:POCl<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>-SnCl<sub>4</sub>体系激光输出和荧光寿命的影响列于表1。

由表1可发现下面规律:

(1) Y<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>和Lu<sup>3+</sup>分别为4f<sup>0</sup>、4f<sup>7</sup>和4f<sup>14</sup>电子排布的稀土离子,它们在无机液体掺钕的POCl<sub>3</sub>体系中能使激光输出功率略有增加,荧光寿命延长。如Lu<sup>3+</sup>可使Nd<sup>3+</sup>的激光转换效率由1.2%增至1.46%,荧光寿命由300微秒增到360微秒。

(2) Yb<sup>3+</sup>和Eu<sup>3+</sup>也使Nd<sup>3+</sup>的激光输出增加和延长荧光寿命。从图1的荧光光谱

表1 十四种稀土离子对Nd<sup>3+</sup>激光性能的影响

输入C=600微法, V=1500伏, E<sub>λ</sub>=675焦耳

激光体系		POCl <sub>3</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> :SnCl <sub>4</sub> =7:2:1(体积比)[Nd <sup>3+</sup> ]=0.3 M														
		Nd <sup>3+</sup>	掺杂稀土离子 [RE <sup>3+</sup> ]=0.03 M													
			La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>
性能参数	输出能量(焦耳)	10.6	11.0	7.0	5.2	5.3	11.6	11.2	7.3	5.8	5.0	7.6	4.8	12.0	12.0	11.0
	转换效率(η%)	1.20	1.25	0.8	0.6	0.6	1.3	1.27	0.83	0.66	0.57	0.86	0.54	1.46	1.46	1.25
	荧光寿命τ(微秒)	300	300	260	220	210	350	290	240	140	240	260	230	340	360	300

\* RE=La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y等。

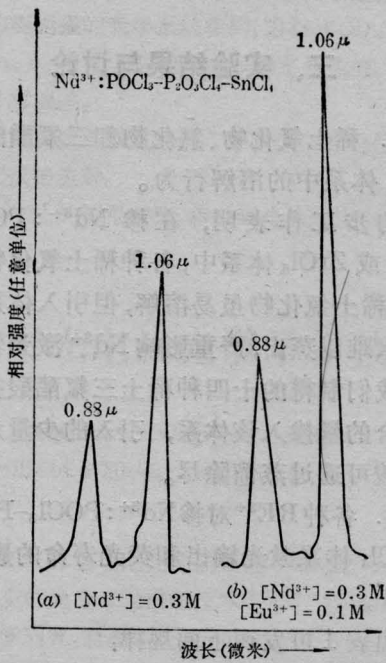


图1  $\text{Nd}^{3+}$  的荧光光谱

测试条件: 光源 500 瓦钨丝灯, 圆盘单色仪自动记录, 荧光光谱仪测试 (出入口狭缝均为 0.3 毫米)

强度可明显看出  $\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{Nd}^{3+}$  在荧光发射上的敏化作用。

(3) 其他稀土离子如  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  加入则使  $\text{Nd}^{3+}$  的激光能量下降, 荧光寿命缩短。其中  $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  对  $\text{Nd}^{3+}$  的激光输出的猝灭作用更为严重, 可能是由于  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  在  $\text{Nd}^{3+}$  激光发射波长 1.06 微米附近有吸收所致。

### 3. $\text{Yb}^{3+}$ 的加入量对 $\text{Nd}^{3+}$ 激光性能和

荧光寿命的影响列于表 2。

从表 2 可明显看出随着  $\text{Yb}^{3+}$  加入量的增加,  $\text{Nd}^{3+}$  的荧光寿命显著增强, 但过多的  $\text{Yb}^{3+}$ , 如  $[\text{Yb}^{3+}] \geq 0.08 \text{ M}$  时,  $\text{Nd}^{3+}$  的激光输出明显下降。在掺  $\text{Nd}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4$  体系中  $\text{Yb}^{3+}$  加入量与激光能量转换效率和  $\text{Nd}^{3+}$  荧光寿命的变化关系示于图 2。

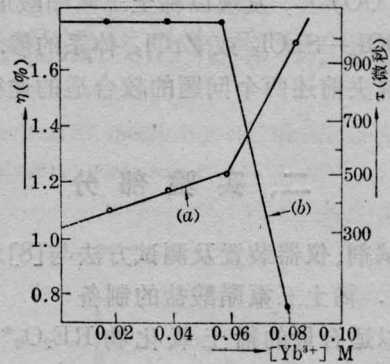


图2 掺  $\text{Nd}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4$  体系中  $[\text{Yb}^{3+}]$  对  $\text{Nd}^{3+}$  激光输出效率和荧光寿命的影响

- (a) 荧光寿命的变化 (○)
- (b) 转换效率的变化 (●)

### 4. $\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Dy}^{3+}$ 等有害杂质的加入量对 $\text{Nd}^{3+}$ 激光性能和荧光寿命的影响列表 3。

由表 3 可见  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  等有害杂质使  $\text{Nd}^{3+}$  的激光输出效率和荧光寿命降低, 随着  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  加入量的增加, 这种猝灭作用更明显增强。例如当  $[\text{Sm}^{3+}]/[\text{Nd}^{3+}] = 0.0003/0.3$  时, 激光转换效率下降不明显,

表 2  $\text{Yb}^{3+}$  对两种激光体系中  $\text{Nd}^{3+}$  的激光性能与荧光寿命的影响

激光体系		$\text{POCl}_3:\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4:\text{SnCl}_4=7:2:1$ (体积比) $[\text{Nd}^{3+}]=0.3 \text{ M}$							$\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4$ $[\text{Zr}^{4+}]/[\text{Nd}^{3+}]=0.6 \text{ M}/0.4 \text{ M}$				
		$[\text{Yb}^{3+}] (\text{M})$							$[\text{Yb}^{3+}] (\text{M})$				
		0	0.003	0.01	0.03	0.06	0.08	0.09	0	0.02	0.04	0.06	0.08
能量参数	输出能量 $E_{\text{出}}$ (焦耳)	10.6	10.4	9.8	12.0	11.0	10.0	7.8	15.4	15.4	15.4	15.4	6.8
	转换效率 $(\eta\%)$	1.2	1.18	1.11	1.46	1.25	1.13	0.89	1.75	1.75	1.75	1.75	0.77
	荧光寿命 $\tau$ (微秒)	300	280	290	340	450	490	500	350	380	440	510	960

注: 均在输入能量  $E_{\lambda}=675$  焦耳, 光管体积相等条件下测试。



表3 Sm<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 加入量对 Nd<sup>3+</sup> 激光性能和荧光寿命的影响

激 光 体 系		POCl <sub>3</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> :SnCl <sub>4</sub> =7:2:1 (体积比) [Nd <sup>3+</sup> ]=0.3 M									
		[Sm <sup>3+</sup> ] (M)					[Dy <sup>3+</sup> ] (M)				
		0	0.0003	0.0015	0.03	0.06	0.0015	0.003	0.015	0.03	0.06
性 能 参 数	输出能量(焦耳)	10.6	9.6	6.6	5.4	0.23	8.8	7.2	7.0	5.8	0.8
	转换效率(η%)	1.20	1.09	0.75	0.61	—	1.0	0.8	0.8	0.66	—
	荧光寿命τ(微秒)	300	280	280	210	170	250	250	190	140	120

对荧光寿命影响也不太大。但当 [Sm<sup>3+</sup>]/[Nd<sup>3+</sup>]=0.03/0.3 时, 能量转换效率降低了 50%, 荧光寿命也明显下降。当 [Sm<sup>3+</sup>]/[Nd<sup>3+</sup>]=0.06/0.3 时, 几乎没有激光输出, Nd<sup>3+</sup> 荧光寿命降为 170 微秒。Dy<sup>3+</sup> 加入量的影响也观察到类似现象。

由此可见, 为了提高 POCl<sub>3</sub> 体系中 Nd<sup>3+</sup> 的激光性能, 必须尽量除掉原料 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中有害稀土离子如 Sm<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 等。

#### 四、结 语

本工作成功地合成了十四种稀土三氟醋酸酸盐, 解决了各种稀土离子在 POCl<sub>3</sub>-SnCl<sub>4</sub> 或 ZrCl<sub>4</sub> 体系中的溶解掺杂及消除水分的猝灭作用等问题。观察了十四种稀土离子对掺 Nd<sup>3+</sup> 的 POCl<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>-SnCl<sub>4</sub> 混合体系(也属 POCl<sub>3</sub>-SnCl<sub>4</sub> 体系)的激光性能和荧光寿命的影响, 可分为四种情况, 有如下一些规律:

1. 可作为晶体发光基质的 Y<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup> 和 Lu<sup>3+</sup> 分别为 4f<sup>0</sup>、4f<sup>7</sup> 和 4f<sup>14</sup> 的稀土离子——它们在掺 Nd<sup>3+</sup> 的 POCl<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>-

SnCl<sub>4</sub> 体系中对 Nd<sup>3+</sup> 的激光输出效率和荧光寿命无明显影响。

2. Eu<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup>——分别使 Nd<sup>3+</sup> 的相对荧光强度和荧光寿命有明显增加。

3. 其他稀土离子 Ce<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 等——当加入量分别为 Nd<sup>3+</sup> 的 10% 时, Nd<sup>3+</sup> 的激光输出能量和荧光寿命有不同程度下降。

上述各种稀土离子对 Nd<sup>3+</sup> 在激光输出和荧光寿命上的影响是一致的。

荧光寿命、荧光光谱是孙长英、刘玉珍测试的, 在此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 学 英;《激光与红外》, 1972, No. 11, 931.
- [2] 上海光机所编;《激光玻璃译文集》, 1973.
- [3] M. Kestigian, W. W. Holway, Jr.; *J. Crystal Growth.*, 1968, **3**, 455.
- [4] M. Birnbaum *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1973, **QE-9**, 46.
- [5] J. R. Oconner, W. A. Hargreaves; *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**, 208.
- [6] B. Cockayne *et al.*; *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, **29**, 905.
- [7] E. J. Sharp *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**, 364.
- [8] 应化所 11 室 3 组;《吉林科技》, 1973, No. 3, 12.