

高钕浓度的玻璃态四磷酸盐的光谱特性

祁长鸿 千福熹

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文报道 Nd^{3+} 离子浓度从 0.13×10^{21} (厘米⁻³) 到 4×10^{21} (厘米⁻³) 玻璃态四磷酸盐激光材料, 并给出这类激光玻璃的一些光谱特性数据。着重讨论了这类材料中 Nd^{3+} 离子的浓度猝灭机理。

Spectral properties in glassy tetrphosphate with high neodymium (Nd^{3+}) concentration

Qi Changhong, Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: In this paper, laser materials of glassy tetrphosphate with Nd^{3+} ion concentrations of 0.13×10^{21} (cm⁻³) to 4×10^{21} (cm⁻³) are reported and the data of spectral properties for this kind of laser glass are given. Concentration quenching mechanism of Nd^{3+} ions in these materials is discussed in particular.

一般掺钕的激光材料(包括晶态和玻璃态), 由于钕离子 (Nd^{3+}) 之间的相互作用引起的浓度猝灭产生强烈的无辐射损耗。近年来发现在某些掺钕的磷酸盐晶体中 Nd^{3+} 离子之间的交叉弛豫 (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ 与 ${}^4I_{9/2} - {}^4I_{15/2}$) 作用较弱, 在高钕浓度下发光量子效率没有显著下降, 这类掺钕的磷酸盐晶体在微型固体激光器的发展中获得了应用前景, 并得到人们普遍重视。首先是五磷酸盐, 如 $\text{La}(\text{Nd})\text{P}_5\text{O}_{14}$ 、 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 等。近来人们注意到四磷酸盐如 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 等。

为了克服单晶材料制备上诸如晶体生长速率慢, 尺寸小和光学质量差等困难, 先研制高钕浓度的磷酸盐玻璃。根据不同制备条件, 四磷酸盐可以形成晶态, 也可以形成玻璃

态, 系统地研究掺钕四磷酸盐玻璃的光谱特性, 对发展高钕浓度激光钕玻璃是有实际意义和理论意义的。

本实验中所使用的基质玻璃成分和 Nd^{3+} 离子浓度在表 1 中给出, 其中包括两种系统: 一种为在四磷酸锂镧中以钕逐渐代替镧 ($\text{LiNd}_x\text{La}_{(1-x)}\text{P}_4\text{O}_{12}$), 另一种为不同的掺钕四磷酸盐 ($\text{R}_m\text{O}_n \cdot 0.5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$, 其中 R_mO_n 为 Li_2O , BaO , Al_2O_3)。

在 SP-700 分光光度计上测定了不同的掺钕玻璃态四磷酸盐的吸收光谱, 见图 1。这些玻璃态的四磷酸盐的光谱结构都是十分相似的。应用 Judd 和 Ofelt 模型^[1] 和吸收光谱数据, 通过计算各谱线的电偶极跃迁强度

收稿日期: 1982 年 2 月 12 日

表 1 基质玻璃成分及性质

编 号	玻 璃 成 分	La ₂ O ₃ :Nd ₂ O ₃	折射率 <i>n_d</i>	密 度 (克/厘米 ³)	Nd 浓度 (×10 ²¹ 厘米 ⁻³)
1	Li ₂ O·(Nd, La) ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅	30:1	1.578	3.09	0.13
2	Li ₂ O·(Nd, La) ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅	4:1	1.578	3.16	0.82
3	Li ₂ O·(Nd, La) ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅	2:1	1.578	3.07	1.33
4	Li ₂ O·(Nd, La) ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅	1:1	1.583	3.17	2.01
5	Li ₂ O·(Nd, La) ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅	1:2	1.578	3.07	2.65
6	Li ₂ O·Nd ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅	—	1.580	3.17	4.09
7	BaO·(Nd, La) ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅	1:1	1.580	3.14	1.41
8	Al ₂ O ₃ ·(Nd, La) ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅	1:1	1.550	2.95	1.38

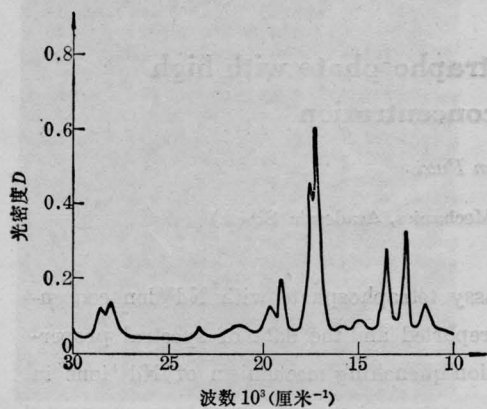


图 1 7号样品的吸收光谱
(厚度为 0.35 毫米)

S_t 可以拟合得到强度参数 $\Omega_{t=2,4,6}$, 这种计算已广泛应用于稀土掺杂的晶体和玻璃的辐射跃迁几率的计算^[2,3]:

$$S = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle \langle S, L \rangle J \| U^{(t)} \| \langle S', L' \rangle \rangle |^2$$

其中 $\langle \langle U^{(t)} \rangle \rangle$ 是居间耦合近似中算出的二次约化矩阵元, 是由稀土离子的 $4f^n$ 电子组态决定的, 而与稀土离子的配位场基本无关。在玻璃中由于 Nd^{3+} 离子的不少光谱能级是重迭的, $\|U^{(t)}\|$ 值就取重迭能级的 $\|U^{(t)}\|$ 之和, 其值见文献 [3] 中的表 2。 Ω_2 、 Ω_4 和 Ω_6 表示配位场与屏蔽的 $4f^n$ 电子组态相互作用的强度参量, 隐含了奇对称配位场项, 径向积分和微扰分母, 而与稀土离子的 $4f^n$ 的电子

组态无关。

在自制的 1 米光栅单色光计(色散 12Å/毫米)上测定荧光光谱, 见图 2。各种玻璃的发光寿命 τ_f 是在荧光衰减仪上测得的。实验中所获得的各种掺钕玻璃的光谱和发光特性都在表 2 和表 3 中列出。

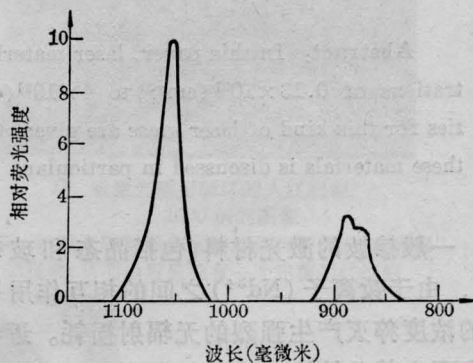


图 2 4号样品已修正过的荧光光谱

从表 2 列出的四磷酸盐玻璃中 Nd^{3+} 离子的一些辐射跃迁特性可明显地看出, 不论在四磷酸锂镧中 ($LiNd_xLa_{(1-x)}P_4O_{12}$) 钕代替镧, 还是在掺钕的四磷酸盐 ($R_mO_n \cdot 0.5Nd_2O_3 \cdot 0.5La_2O_3 \cdot 4P_2O_4$) 中以钡或者铝代替锂以后, 辐射跃迁特性变化都不明显。辐射跃迁特性主要不是由网络结构外的阳离子决定的, 而是决定于磷氧基团的结构, 即由 $[PO_4]$ 四面体组成的链结构决定。在这些玻璃中 $[PO_4]$ 的结构基本上是相同的, 都属于链状结构, Nd^{3+}

表 2 四磷酸盐基质中 Nd³⁺ 离子的辐射跃迁特性

编 号	τ_f (微秒)	τ_r (微秒)	$\Delta\lambda_{eff}$ (埃)	$\Omega \cdot 10^{-20}$ (厘米 ²)			跃迁几率(秒 ⁻¹)				分支比 (⁴ F _{3/2} → ⁴ I ₅)				σ ($\times 10^{-20}$) (厘米 ²)
				Ω_2	Ω_4	Ω_6	$A_{1.8}$	$A_{1.35}$	$A_{1.05}$	$A_{0.88}$	$\beta_{1.8}$	$\beta_{1.35}$	$\beta_{1.05}$	$\beta_{0.88}$	
1	300	334	290	4.32	4.42	5.24	14	288	1508	1195	0.005	0.096	0.501	0.398	3.45
2	90	310	290	4.60	4.72	5.60	15	309	1618	1276	0.005	0.096	0.502	0.396	3.56
3	85	365	282	3.81	4.03	4.74	13	262	1374	1092	0.005	0.095	0.501	0.398	3.18
4	70	370	290	3.21	3.81	4.20	11	233	1350	1026	0.004	0.090	0.500	0.420	3.00
6	50	394	290	3.26	3.82	4.10	11	226	1290	1010	0.004	0.090	0.490	0.400	2.91
7	80	425	307	3.37	3.45	4.08	11	225	1181	936	0.004	0.095	0.500	0.400	2.57
8	80	474	299	3.21	3.30	3.89	10	202	1058	839	0.005	0.095	0.502	0.398	2.40
LNP ^[4]	120 ^[5]	318	22 ^[5]	2.0	4.3	5.9	9	360	1520	1260	0.003	0.120	0.480	0.400	32 ^[5]

表 3 不同磷酸盐基质中 Nd³⁺ 离子的无辐射跃迁特性

编 号	$N_0 \cdot 10^{21}$ (厘米 ⁻³)	τ_f (微秒)	r_0 (埃)	A_{nr} (秒 ⁻¹)
1	0.13	300	12.0	—
2	0.82	90	6.6	7900
3	1.33	85	5.6	9020
4	2.06	70	4.9	11580
5	2.65	60	4.5	13600
6	4.09	50	3.9	—
LiNdP ₄ O ₁₂ 晶体 ^[6]	4.42	135	5.620	5160
NdP ₅ O ₁₄ 晶体 ^[6]	3.88	115	5.192	—

离子是被 -O-P-O- 键所分离的。由 Ba²⁺、Al³⁺ 代替 Li⁺ 后，荧光线条增高，因此反映在受激发射截面 σ_L 上是下降的。所测得的 σ_L 值与文献 [7] 报导的四磷酸盐玻璃 NaNdP₄O₁₂、KNdP₄O₁₂ 和 BaNdP₄O₁₂ 相似。

从表 2 中比较晶态(LNP: 四磷酸铈)和非晶态的辐射跃迁特性还可以看到，晶态的受激发射截面比玻璃态约高一个数量级，这主要是由于 Nd³⁺ 离子在晶态材料中的有效线宽 $\Delta\lambda_{eff}$ 比较窄造成的，而晶态和非晶态的总辐射跃迁几率 ΣA_r 则相差不大。就 Ω_i 参量而言，从表 2 中可看出，晶态的 Ω_2 比玻璃态的小，而 Ω_4 和 Ω_6 两参量比玻璃态的

大。 Ω_2 的大小标志着铈离子 Nd³⁺ 处 4f 轨道与阴离子外层电子轨道混杂程度，从晶态到玻璃态是上升的，而 Ω_4 和 Ω_6 之值是是与 Nd³⁺ 离子格位对称性有关的。

如图 3 所示，Nd³⁺ 离子的浓度 N_0 对荧光寿命 τ_f 和荧光强度 I/I_0 的影响是显著的。当 1 号样品中 Nd³⁺ 离子的浓度为 0.13×10^{21} (厘米⁻³) 时，其荧光寿命 τ_f 值达到 300 (微秒)，而 I/I_0 值呈现本实验中的最大值。随着 N_0 值加大， τ_f 和 I/I_0 都相应降低。这种 Nd³⁺ 离子之间的相互作用过程可理解为一个被激活的 Nd³⁺ 离子(1)与另一个未被激活的邻近 Nd³⁺ 离子(2)的相互作用，可能产生一个从亚稳态 ⁴F_{3/2} 到 ⁴I_{15/2} 跃迁与另一

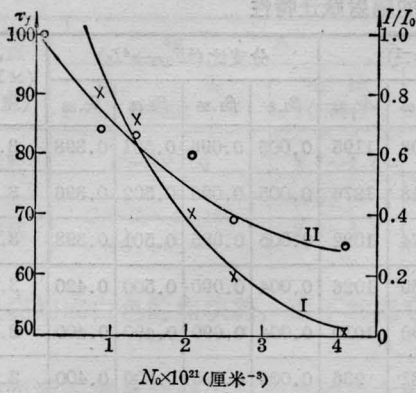


图3 Nd^{3+} 离子浓度 N_0 对荧光寿命 τ_f 和相对荧光强度 I/I_0 (1.05 微米) 的影响。I— τ_f (微秒); II— I/I_0

个从基态 $^4I_{9/2}$ 到 $^4I_{15/2}$ 跃迁, 两者能量截距相仿 [$5730(\text{厘米}^{-1})$ 和 $5750(\text{厘米}^{-1})$], 产生了无辐射共振能量转移过程^[3]。经过钷亚稳态的能量转移速度极快^[8]。根据 Dexter 的理论计算^[9], 在两中心均为电偶跃迁时, 共振能量转移几率是与两中心距离 r 的六次方成反比的; 如果两中心是四极跃迁, 能量转移几率则与 r 的更高次项成反比。图4表明,

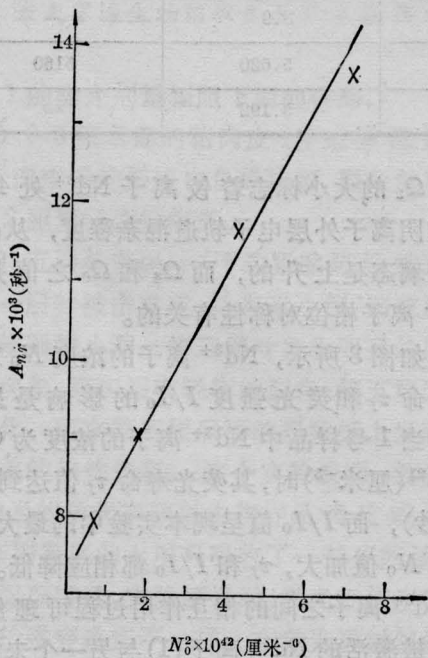


图4 掺钷四磷酸盐玻璃的浓度 (N_0^2) 与无辐射跃迁几率 A_{nr} 的关系

$\text{LiNd}_x\text{La}_{(1-x)}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 四磷酸盐玻璃中 Nd-Nd 离子的无辐射跃迁几率 A_{nr} 与 Nd^{3+} 离子浓度 N_0^2 成线性关系, 即 A_{nr} 与 Nd^{3+} - Nd^{3+} 之间距离 r 六次方成反比 ($1/N_0 = 4\pi r^3/3$), 这就从实验上证明了在高 Nd^{3+} 浓度情况下 Nd^{3+} - Nd^{3+} 之间相互作用还是电偶极共振能量转移过程为主。在表3中列出了掺 Nd 磷酸盐的 N_0 、 τ_f 、 $r(\text{\AA})$ 和 A_{nr} 的一些数值。

图5中示出各种掺钷磷酸盐的量子效率 η 与掺 Nd 浓度 N_0 的关系。从图5可以看到, YAG 晶体和 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 偏磷酸盐玻璃, 在 Nd^{3+} 离子的浓度大于 $10^{20}/\text{厘米}^3$ 时量子效率就明显下降, 这说明在这些基质中 Nd^{3+} - Nd^{3+} 的相互作用是比较强的。在磷酸盐玻璃和晶体中随着 P_2O_5 含量的下降, Nd^{3+} 离子的浓度淬灭趋向加剧。这可能是因由 $[\text{PO}_4]$ 四面体组成的结构链逐渐断裂, 对 Nd^{3+} 离子间的隔离作用减弱所造成的。

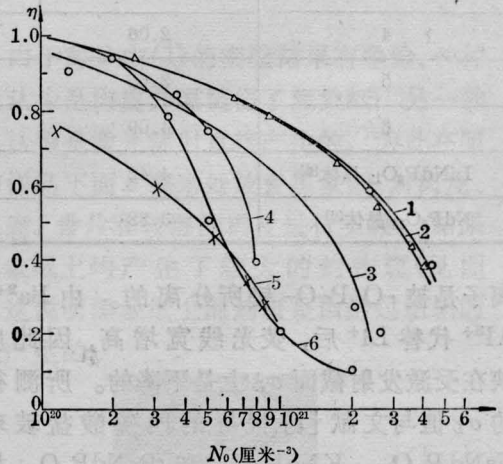


图5 不同基质中 Nd^{3+} 离子量子效率 η 与浓度 N_0 的关系

- 1— $\text{Nd}_x\text{La}_{(1-x)}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体^[10]; 2—LNP 晶体^[11];
- 3—四磷酸盐玻璃; 4—YAG^[12]; 5—NP043 偏磷酸盐玻璃^[3]; 6— $\text{La}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{P}_3\text{O}_9$ 晶体^[12]

从以上得到的一些结果来看, 高 Nd 浓度晶体和高 Nd 浓度玻璃态四磷酸盐玻璃中的 Nd^{3+} 离子在其结构上是被磷氧链所隔离的。因而这种高浓度四磷酸盐玻璃的浓度淬 (下转第 719 页)

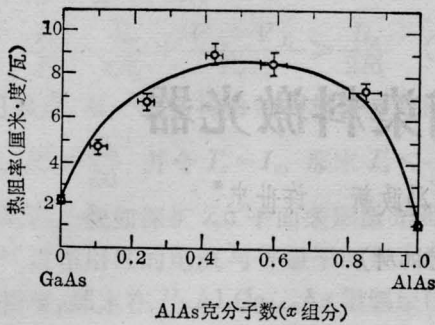


图8 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 材料的热阻率与 Al 克分子数 x 的关系曲线

剂^[4]。在可见光 GaAlAs 激光器中, P 型 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 层由于 x 值很高, 同样用 Ge 作掺杂剂, 反复试验测量, 只能获得 $P=6.85 \times 10^{15} \sim 9.4 \times 10^{16}$ 厘米⁻³ 的载流子浓度, 这样低浓度的外延层, 使器件的串联电阻和热阻较大, 器件难于室温连续工作。如果希望器件获得大功率输出而置于液氮 (77K) 工作

时, 掺 Ge 材料的载流子还会被冻析, 就更增大了串联电阻。我们在含高 Al 量的 P 型 GaAlAs 限制层中用掺 Zn 代替掺 Ge, 载流子浓度可提高 2 个数量级以上, 这就大大降低了器件的串联电阻和热阻, 容易获得室温连续工作的可见光 GaAlAs 激光器。

研制过程中, 我们得到上海复旦大学、北京有色金属研究院、长春物理所等单位的大力支援和本所内有关同志的积极协作, 在此表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- [1] H. C. Casey Jr., M. B. Panish; *Heterostructure Lasers Parts*, 1978, p45, p193~194.
- [2] 《日经エレクトロニクス》编辑部, 1980, 2~18, p 96~107.
- [3] M. A. Afromowitz; *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**, 1292.
- [4] 郑广富等;《半导体光电》, 1982, No. 1, 6.

(上接第 694 页)

灭效应是与四磷酸盐晶体相似的。掺钕玻璃态四磷酸盐的受激发射截面虽低于晶态, 但在玻璃中 Nd^{3+} 的吸收谱带较宽, 有利于吸收和储存能量, 能成为高功率的小型激光器的固体材料。

但值得注意的是在制备这种激光玻璃过程中, 要特别采取除水工艺技术, 为的是进一步消除羟基 OH 与 Nd^{3+} 离子相互作用所引起的无辐射跃迁过程, 以便提高量子效率。对样品 4 和样品 7 在近红外区 3000(厘米⁻¹) 附近测出 OH 基的吸收系数分别为 $\delta_4=17$ (厘米⁻¹), $\delta_7=14$ (厘米⁻¹)。这两个数值都超过高 Nd 浓度的四磷酸盐晶体的数值。只要进一步改进制备过程中的工艺技术, 获得比晶体显示出更大优越性的大尺寸高质量激光材料是完全可能的。

作者向提供玻璃样品的林凤英、毛涵芬同志表示感谢。

参 考 文 献

- [1] B. R. Judd; *Phys. Rev.*, 1962, **127**, No. 3, 730. G. S. Ofelt; *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 258.
- [2] L. A. Riseferg, M. J. Weber; *Progress in Optics*, **14**, E. Wolf. Ed. Amsterdam, The Netherlands: North Holland, 1975.
- [3] 干福熹;《科学通报》, 1978, No. 12, 724; 1979, No. 1, 59.
- [4] 吴光照, 张秀荣;《激光》, 1981, **8**, No. 5, 12~14.
- [5] K. Otsuka *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1975, **QE-11**, 330.
- [6] H. Y-P. Hong; *Mat. Res. Bull.*, 1975, **10**, 635~640.
- [7] Н. Е. Алексеев и др.; *Известия АН СССР Р, Сер. неорганические материалы*, 1980, **16**, 1056.
- [8] Ю. К. Воронько и др.; *ЖЭТФ*, 1976, **71**, 478.
- [9] P. L. Dexter; *J. Chem. Phys.*, 1963, **21**, 876.
- [10] S. Singh *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, 1191.
- [11] H. G. Danielmeyer; "Advances in Lasers Vol. IV", Editors Levine, N. Y., 1975.
- [12] H. P. Weber; *Optical and Quantum Electronics*, 1975, **7**, 431.