

Li-La 磷酸盐激光玻璃 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 敏化

茅 森 戴凤妹 张 彪

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文对 Li-La 磷酸盐玻璃单掺 Cr^{3+} 离子及双掺 Cr^{3+} 、 Nd^{3+} 离子的光谱性质进行了研究,测定了玻璃的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命。Li-La 磷酸盐玻璃中 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 的能量转移效率为 38%,最适当的钕离子浓度为 $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$, Cr_2O_3 含量 $\geq 0.1 \text{wt}\%$ 。

Sensitization of Nd^{3+} luminescence by Cr^{3+} in Li-La phosphate glasses

Mao Sen, Dai Fengmei, Zhang Biao

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

Abstract: The absorption spectra, fluorescent spectra and fluorescent lifetime of Li-La phosphate glasses are measured. Radiative transfer of energy between $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ ions in Li-La phosphate glasses are studied. Energy transfer efficiency from $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ ions in Li-La phosphate is 38%, the optimum doping concentration of Nd^{3+} is $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ and Cr_2O_3 content is $\geq 0.1 \text{wt}\%$.

以用于中小型钕玻璃激光器件及高功率钕玻璃激光器件。

一、引 言

单掺 Nd^{3+} 离子的激光玻璃由于光谱利用率低,限制了激光效率,而提高激光效率的有效途径是对 Nd^{3+} 离子进行敏化。国外对 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 在磷酸盐玻璃中敏化已有报道^[1],但国内在这方面的的工作做得还不多。

本文对 Cr^{3+} 敏化 Nd^{3+} 磷酸盐玻璃的光谱性质、 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 的能量转移效率、浓度引起的猝灭等问题进行了一些实验,得到了低猝灭、高效率的双掺磷酸盐激光玻璃,它可

二、实 验

参考“光学玻璃”一书中磷酸盐玻璃三元系统的相图^[2],确定玻璃化学组成如下:

Li_2O 16.1 wt%, R_2O_3 (17.92 - x - y) wt%, P_2O_5 65.98 wt%, 式中:

$x = \text{Nd}_2\text{O}_3$ wt%, $y = \text{Cr}_2\text{O}_3$ wt%,

$\text{R}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3$ 、 Y_2O_3 。玻璃用石英坩埚在硅

收稿日期: 1984 年 10 月 10 日。

碳棒电炉熔化, 熔化温度 1100~1200°C。在 950°C 时浇入铁模中再进行退火, 冷却到室温后再加工成 8×15×30 mm 的样品, 测定荧光光谱的实验装置见图 1。连续钨丝灯发出的光通过 CuSO₄ 滤光液后激发样品, 由一米光栅单色仪对荧光分光, 用光电倍增管接收, 信号通过放大器放大后由记录仪记录光谱。

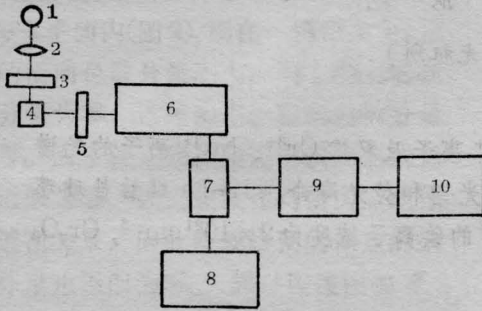


图 1 荧光光谱测定装置

1—光源; 2—透镜; 3—滤光器; 4—样品; 5—滤光片; 6—1 米光栅; 7—倍增管; 8—高压电源; 9—放大器; 10—记录仪

测定荧光寿命的系统与图 1 类似, 所不同的是采用 Rh 6G 染料激光器做激发源。倍增管接收的荧光信号由示波器展示, 根据荧光衰减到其极大值的 1/e 所需时间定为荧光寿命。玻璃吸收光谱用 SP-700 光谱仪测定。

三、结果与讨论

1. 吸收光谱

Li-La 磷酸盐玻璃中单掺 Cr³⁺ 和 Nd³⁺ 的光谱性质已有报道^[3], 我们的测量结果分别见图 2 和图 3。Cr³⁺ 在 490 nm 及 650 nm 附近的吸收较大, Nd³⁺ 的吸收是在 873 nm 及 801 nm, 它们分别对应于 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ 能级的跃迁和 $^4I_{9/2} \rightarrow$ 高能级的跃迁。由此可见 Cr³⁺ 的吸收与 Nd³⁺ 的吸收基本上无重叠。

2. 荧光光谱

实验得到 Cr³⁺ 的荧光光谱如图 4 所示,

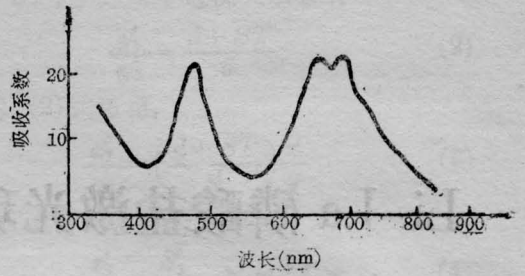


图 2 Cr³⁺ 的吸收光谱

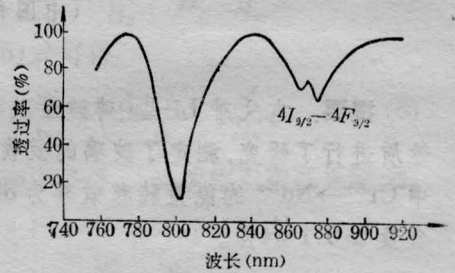


图 3 Nd³⁺ 的吸收光谱 (Nd₂O₃ 1 wt%)

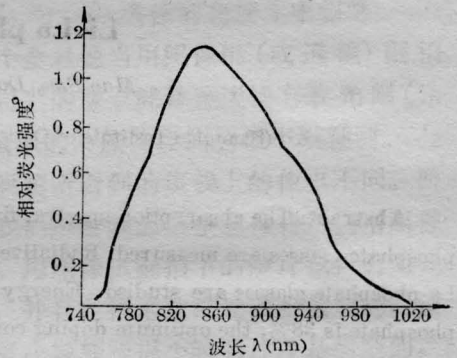


图 4 Cr³⁺ 的荧光光谱

荧光光谱带在 750~1020 nm 波长之间, 峰值位置在 840.5 nm, 荧光强而宽。双掺 Cr³⁺ + Nd³⁺ 的 Li-La 磷酸盐玻璃在不同温度下荧光光谱见图 5, 从 750~850 nm 的峰是 Cr³⁺ 的荧光, 它与单掺 Cr³⁺ 的荧光光谱比较, 它们的重复性很好。891 nm 的荧光峰是 Nd³⁺ 的 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 发射的。由此可见, 双掺试样中 Cr³⁺ 的荧光峰与单掺 Nd³⁺ 相比荧光强度下降, 这表明 Cr³⁺ → Nd³⁺ 是无辐射能量转移。

单掺 Cr³⁺ 和双掺 Cr³⁺ 以及 Nd³⁺ 样品中 Cr³⁺ 的荧光衰减都是呈指数型的, 单掺

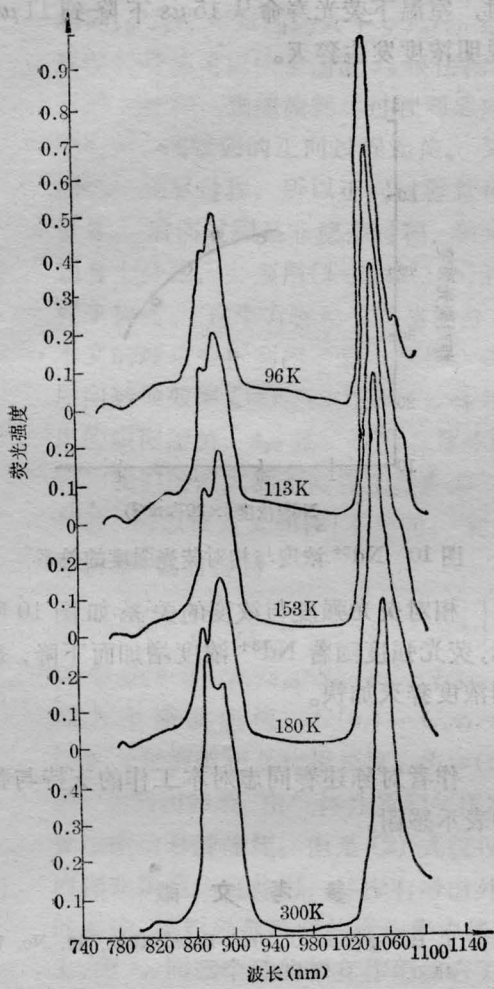


图5 不同温度下掺 0.3 wt% Cr₂O₃、1 wt% Nd₂O₃ 磷酸盐玻璃的荧光光谱

Cr³⁺ 在低温下衰减慢，高温下衰减快。双掺样品中 Cr³⁺ 的衰减则明显地比单掺快，这也表明 Cr³⁺→Nd³⁺ 发生了能量转移。

3. 荧光寿命和能量转移效率

测定了单掺 Cr³⁺ 的荧光寿命如图 6 所示，Cr³⁺ 的荧光寿命随温度的升高而下降。双掺试样的荧光寿命见图 7，它随着 Nd³⁺ 浓度增加而下降。单掺 Cr³⁺ 的荧光寿命为 15 μs，而双掺的 Li-La 磷酸盐玻璃 Cr³⁺ 的荧光寿命为 10 μs，这也证明 Cr³⁺→Nd³⁺ 的敏化是无辐射能量转移性质，另外从图 8 可见双掺 26.01 wt% Nd₂O₃ + x wt% Cr₂O₃ (x=0.1~1.03 wt%) 随着 Cr³⁺ 浓度

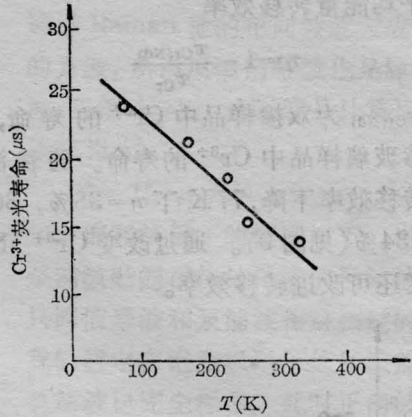


图6 单掺 Cr³⁺ 玻璃的荧光寿命与温度关系

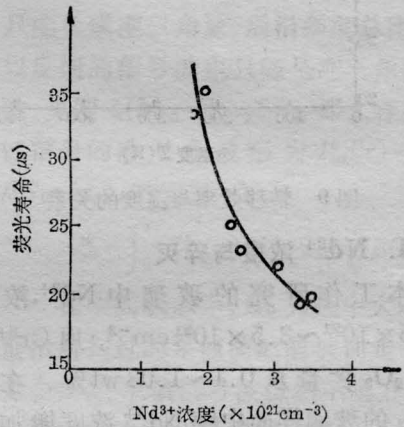


图7 xNd₂O₃+0.1Cr₂O₃ 玻璃中 Nd³⁺ 浓度与荧光寿命的关系

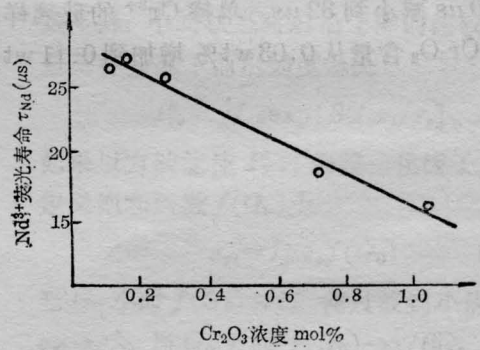


图8 Cr³⁺ 浓度与 Nd³⁺ 荧光寿命的关系

增加，Nd³⁺ 的荧光寿命下降。这表明高钕浓度玻璃有 Nd³⁺→Cr³⁺ 的能量转移，而且随着 Cr₂O₃ 增加转移速率加快，这种转移完全是无辐射能量转移。

平均能量转移效率

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{Cr(Nd)}}{\tau_{Cr}} \quad (1)$$

式中 $\tau_{Cr(Nd)}$ 为双掺样品中 Cr^{3+} 的寿命, τ_{Cr} 为单掺玻璃样品中 Cr^{3+} 的寿命。随着温度升高转移效率下降, 77 K 下 $\eta=38\%$, 300 K 时 $\eta=34\%$ (见图 9)。通过改变 Cr^{3+} 、 Nd^{3+} 的浓度还可改进转移效率。

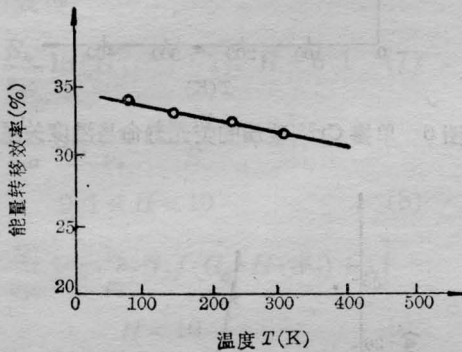


图 9 转移效率与温度的关系

4. Nd^{3+} 浓度与猝灭

本工作研究的玻璃中 Nd^{3+} 浓度从 $1.995 \times 10^{21} \sim 3.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 用 Cr^{3+} 敏化时 Cr_2O_3 含量从 0.1~1.03 wt%。在单掺 Nd_2O_3 的玻璃样品中随 Nd^{3+} 浓度增加荧光寿命的浓度猝灭效应加快, Nd_2O_3 含量从 1 wt% 增加到 20.9 wt% 时, 荧光寿命从 $150 \mu\text{s}$ 减小到 $32 \mu\text{s}$, 单掺 Cr^{3+} 的玻璃样品中 Cr_2O_3 含量从 0.03 wt% 增加到 0.11 wt%

时, 室温下荧光寿命从 $15 \mu\text{s}$ 下降到 $11 \mu\text{s}$, 说明浓度发生猝灭。

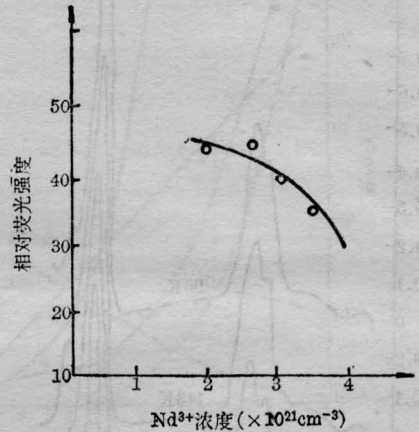


图 10 Nd^{3+} 浓度与相对荧光强度的关系

相对荧光强度与浓度的关系如图 10 所示, 荧光强度随着 Nd^{3+} 浓度增加而下降, 表明浓度猝灭加快。

作者对陈述春同志对本工作的支持与帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] T. Harig *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**, No. 7, 4450.
- [2] 千福嘉等; “光学玻璃”, 中册, 科学出版社, 1982 年, p. 414.
- [3] K. Patek; “Glass Laser”, pp. 57~69 (1970).