

正 钒 酸 钙  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  ——

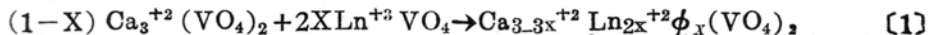
一 种 新 的 光 激 射 器 基 质 晶 体

L. H. 勃里克斯纳尔 P. A. 弗路尔脑埃

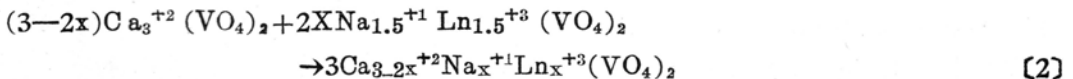
摘 要

作为稀土浓度的函数，确定了在基质  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  中的  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Tb}^{+3}$  和  $\text{Dy}^{+3}$  的荧光发射，并确定了每种情况下为得到最大荧光的最佳稀土浓度。借助于 Czochralski 技术，生长了含有这些作为活性离子的元素的单晶，并确定了其中某些的荧光寿命和线宽。 $\text{Eu}_{0.3}\text{Na}_{0.3}\text{Ca}_{2.4}(\text{VO}_4)_2$  的激发光谱表明  $\text{VO}_4^{-3}$  和  $\text{E}_i^{3+}$  之间有能量交换。 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ : Nd 和  $\text{CaMoO}_4$ : Nd 的吸收光谱的比较证明钒酸根特别在 5800 埃范围内有相当强的吸收。一种特殊成份的单晶  $\text{Nd}_{0.08}\text{Ca}_{2.88}\phi_{0.04}(\text{VO}_4)_2$  放入 Fabry-Parot 谐振腔中操作，在 300°K 时，观察到了阈值为 3000 焦耳的受激发射。

对于稀土离子来说，人们研究了由三元钙的金属氧化物组成的基质，其中以  $\text{CaWO}_4$  研究得最为详尽 (1)。近来又研究了铌酸钙  $[\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2]$  (2)，而现在我们又把  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  也引入这组基质中。在我们以前发表的短文 (3) 中，描述了  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  单晶的生长及其结构和一些别的性质。本文研究掺入作为基质的  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  晶格的多种稀土元素的荧光发射。由于一个三价稀土离子被引入到二价钙的阳离子位置，为保持电中性就有必要应用一些价补偿的方案。在没有别的离子的情况下，最简单的平衡是按照 [1] 式给出的空位方案发生的。

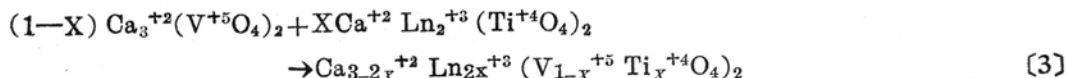


可以看到，每三个钙离子只须两个稀土离子替换，而第三个位置保持着空的，由符号  $\phi$  表示。在  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  的情形中，这种缺陷显然不会在晶格中产生任何特殊的应力或变形，所以这种成份的晶格很易于生长。第二种方案包含有一价钠，而阳离子位置的补偿按 [2] 式发生



很明显，在这种情形下，每对  $\text{Na}^{+1}/\text{Ln}^{+3}$  替换两个二价的钙离子，而由于离子半径四配得相当好， $\text{Na}_{1.5}\text{Ln}_{1.5}(\text{VO}_4)_2$  在  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  中的固溶度是相当高的 (达到约  $X=0.6$ )。至少在 Ln 即为 Na 的情形中， $\text{Na}_{1.5}\text{Ln}_{1.5}(\text{VO}_4)_2$  的结构是与  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  不同的；它是  $a_t = 7.338$  埃， $C_t = 5.456$  埃的四角形。

第三种价补偿方案包含有在阴离子处的补偿且由〔3〕式表示。



在这种方案中，电中性是这样维持的，即对于每一个引入钙位置的钆，以一个四价的钛替换一个五价的钒。这里  $\text{CaNd}(\text{TiO}_4)_2$  的结构与  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  又不同，但还未被确定。对于别的基质的类似补偿技术已经为纳绍 (Nassau)<sup>(4)</sup> 和巴尔曼 (Ballman)<sup>(2)</sup> 采用。

荧光发射的研究是在按上述三种方案制备的样品上完成的。激光作用是在按方案〔1〕补偿的掺钆晶体上观察的。在单晶生长中，样种方案能给出最好的质量。方案〔2〕次之，而方案〔3〕则问题最大。Ti<sup>4</sup> 补偿的单晶在生长过程中总是变成深褐色和暗淡无光，即使随即在氧中退火也不能生成光洁的晶体。

### 荧光研究

所有为这些研究而用的样品都是多晶形，由最好的市售适用化学制品制备。稀土氧化物来源于林德赛 (Lindsay) 化学分厂， $\text{V}_2\text{O}_5$  来源于美国的钒业公司，而  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  是标准的巴盖尔 (Baker) 和阿达姆松 (Adamson) 分析级化学制品。样品制备分两步做：首先仔细地将称量至  $1/10$  毫克精确度的组成成份混合并在平底容器中加热至  $650^\circ\text{C}$  (刚刚在  $\text{V}_2\text{O}_5$  的熔点以下)，维持 10 到 15 小时。通过在一个机械玛瑙球磨机中，在丙酮中的球磨，即可使上面的混合物均匀，接着将干燥的粉末压成 1 吋的小球并在  $1200^\circ\text{C}$  再烧 10 至 14 小时。利用一个带有 F4T5/BL (GE 指示) 水银灯的贝克曼 (Beckman) DK2 记录分光计，通过一个切断 4000 埃以上的肖特 (Schott) UG-11 滤光片，获得了在可见区发射的样品的粗略的荧光扫描。所用的接收器是一个 1P28 (RCA) 光电倍增管。更精细的光谱是从滤光 AH-3 水银充气灯 (主要为 3660 埃辐射) 激发的样品和一个 L&N<sub>0.5</sub> 米埃贝特 (Ebert) 光栅分光计得来的，仍用 1P28 光电倍增管接收。对红外光谱来说，鲍许 (Bausch) 和朗伯 (Lomb) 2-米光栅光

谱仪是与柯达克 (Kodak) 1-2 红外灵敏光谱片联合使用的，一些特征成份的典型光谱由图 1-4 给出。图 1 表示钠补偿钆样品的发射，此处 1.063 微米的主荧光峰值在  $77^\circ\text{K}$  时显然超过其它弱发射线。 $77^\circ\text{K}$  时线宽为  $8\text{厘米}^{-1}$ ， $300^\circ\text{K}$  时为  $40\text{厘米}^{-1}$ 。在图 10 中我们将表示从一个空位型补偿单晶中得到的 Nd 的荧光发射 (那儿谱线宽得多， $300^\circ\text{K}$  时为 180 埃， $77^\circ\text{K}$  时为 90 埃)。图 2 表示最强荧光成份 Sm 的室温光谱，可以看到这个光谱实质上由三条很宽的线组成，其中心位于 5635, 6010

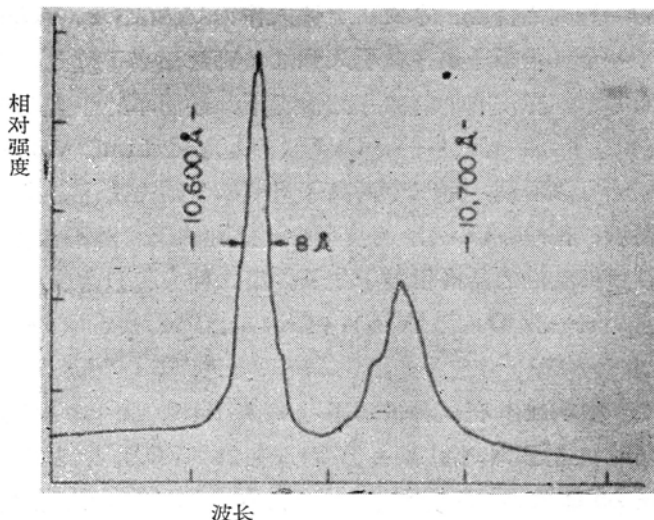


图 1  $77^\circ\text{K}$  时  $\text{Nd}_{0.08}\text{Na}_{0.08}\text{Ca}_{2.84}(\text{VO}_4)_2$  的荧光发射光谱

和 6490 埃。佔优势的中間綫的半寬度約为 120 埃。令人惊奇的是，在降至液氮温度的过程中，这条綫仅仅稍微变窄一点。这表示譜綫变寬可能是由于晶体的缺陷和变形，因为用显示出相当大的表面体积比的很精細的粉末，可見区的第一个光譜是可以去掉的。但是继而对于成份为  $\text{Sm}_{0.08}\phi_{0.04}\text{Ca}_{2.88}(\text{VO}_4)_2$  的单晶的荧光发射研究也指出在温度从  $300^\circ\text{K}$  降至  $77^\circ\text{K}$  的过程中，仅有颇为不明显的变窄。对于铈的情形，这种室温和液氮温度之间的微小差异也观察到了，并在图 3 中给予了最好的表示，图 3 给出了两种温度下的光譜。可以看到，这些光譜实质上是相同的，都具有在 6137 埃的最强綫。另外四条弱綫系在 5935 埃周围，在 6075 埃处还有一条弱綫。此处，成份为  $\text{Eu}_{0.3}\phi_{0.15}\text{Ca}_{2.55}(\text{VO}_4)_2$  的单晶又给出一个实质上同样的光譜，其半寬度在  $77^\circ\text{K}$  时为 19.2 埃，在  $300^\circ\text{K}$  时为 16.8 埃，这表示譜綫不变窄不仅仅只与粉末有关。

掺铯样品的发射光譜是极弱的，且由于基质在这个区域的吸收，这种光譜实质上几乎完全被淹沒掉。这个光譜实质上由一个中心位于 5380 埃的很寬的綫組成，其半寬度約为 125 埃。最后在图 4 中給繪出 Na 补偿的掺 Dy 的  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  在室温和液氮下的光譜。这儿，化合物成  $\text{Dy}_{0.03}\phi_{0.15}\text{Ca}_{2.955}(\text{VO}_4)_2$  的粉末和单晶一样，也仅仅产生不明显的綫变窄。优先发射中心在 5715

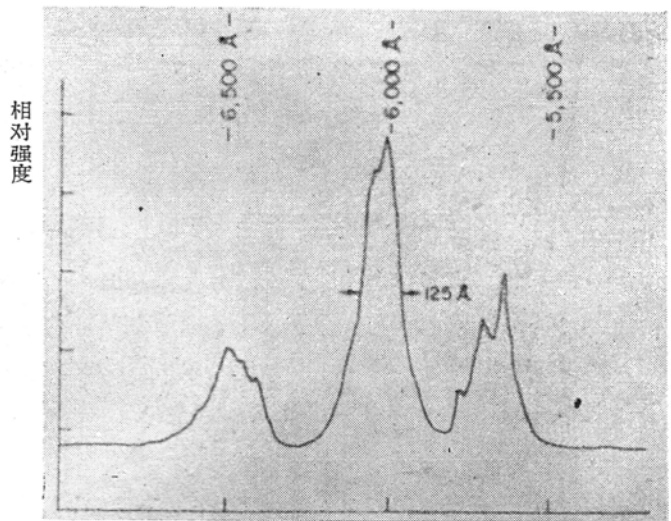


图 2  $300^\circ\text{K}$  时  $\text{Sm}_{0.08}\text{Na}_{0.08}\text{Ca}_{2.84}(\text{VO}_4)_2$  的荧光发射光譜

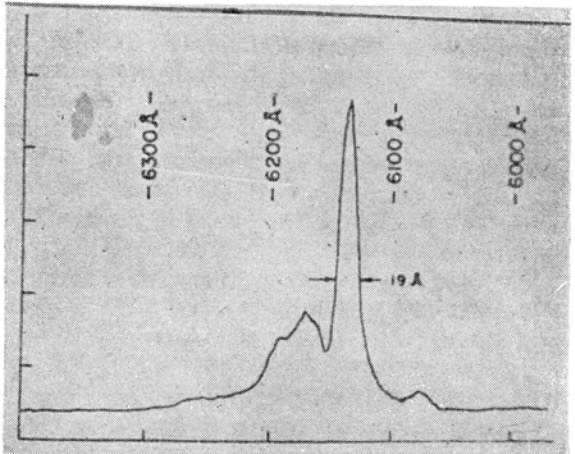
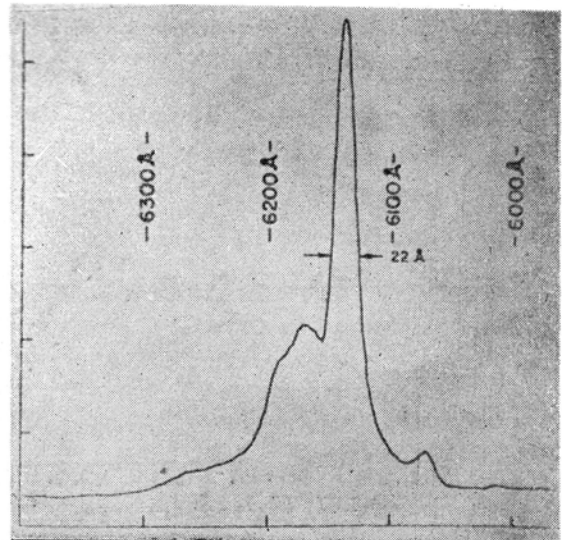


图 3  $300^\circ\text{K}$  (頂) 和  $77^\circ\text{K}$  (底) 时  $\text{Eu}_{0.30}\text{Na}_{0.30}\text{Ca}_{2.40}(\text{VO}_4)_2$  的荧光发射光譜

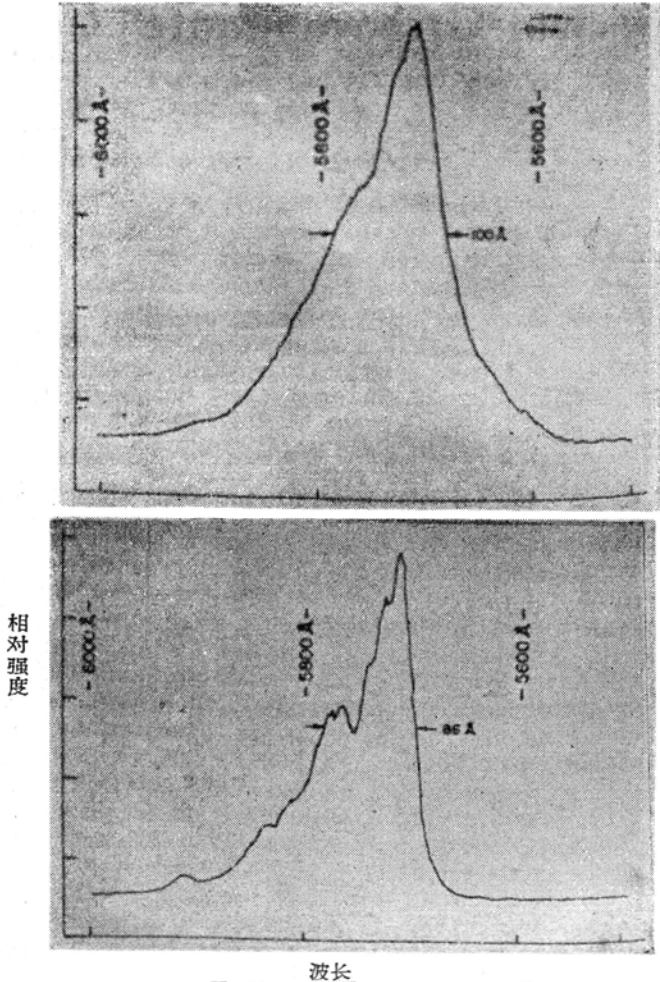


图 4 300°K (頂) 和 77°K (底) 时 Dy<sub>0.10</sub>Na<sub>0.10</sub>Ca<sub>2.80</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的發光發射光譜

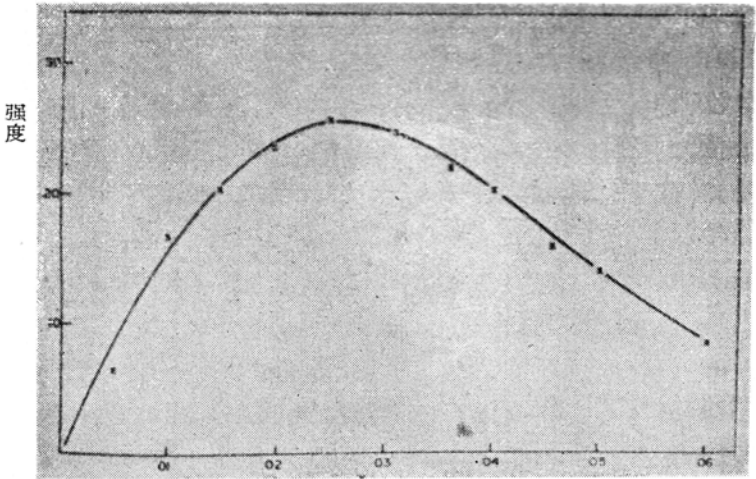


图 5 作为 X 的函数, Nd<sub>2x</sub>φ<sub>x</sub>Ca<sub>3-3x</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 系統的發光發射。

埃。在液氮溫度下，半寬度約 100 埃的譜綫帶變窄到約 80 埃并開始分解成為若干單一的綫。但即使在 77°K，譜綫分裂也不是很銳的。另外一個在圖 4 中不出現的較弱的發射帶中心位於 4800 埃，而有一個銳一點的綫出現於 4915 埃。

對於在 Nd<sub>x</sub>Na<sub>x</sub>Ca<sub>3-2x</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 中的 Nd<sup>+3</sup> 而言，產生最大發光強度的最佳摻雜濃度發現為 X=0.1 的情形。在 Nd 合成物的情形中，Ti<sup>+4</sup> 和空位補償方案一樣也被採用，而且很有趣地看到，對於 Ti<sup>+4</sup> 補償而言，這個最佳條件的位置移到 X=0.02 的相當低的 Nd<sup>+3</sup> 濃度，對於在 Nd<sub>2x</sub>φ<sub>x</sub>Ca<sub>3-3x</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 中的，Nd<sup>+3</sup>，最佳 X 發現為 0.025，在圖 5 中給出了作為 Nd 濃度的函數的發光發射強度的頗為典型的圖形。從 X=0 出發，可以看到相當陡的增加，直至最佳條件，而後則強度逐漸減小，直至終于完全濃度熄滅發生。對於另外一些被研究的稀土元素，發光——濃度曲綫的形狀是很類似的，而為了比較的目的，對於那些在可見區發射的稀土元素，最強綫的峰值強度摘錄在表 I 中。關於若干空位補償的 Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Nd 晶体，發光壽命，作為 Nd 濃度

的函数，给出在图6中。

表 I 各种  $\text{Ln}_x \text{Na}_x \text{Ca}_{3-2x} (\text{VO}_4)_2$  系统荧光发射强度的比较

系 统 Ln	最 佳 x	峰 值 发 射 (埃)	相 对 强 度 (同一缝宽0.2)
Sm	0.08	6010	25
Eu	0.30	6137	516
Tb	0.08	5380	10
Dy	0.10	5715	81

优先激发波长是3660埃。

因为这种比较没有对于单色仪的色散和光电倍增灵敏性的差异进行修正，我们只能定性地說，在这种特殊基质中，镨在可见区是最佳的发射体。与Nd强度的直接比较是不可能的，因为不是在同样条件下测量的。

镨发射的突出强度使人怀疑在基质和  $\text{E}^{+3}$  离子间有某种形式的能量交换发生，特别是观察到，对于类似物  $\text{YVO}_4$  :  $\text{Eu}(5)$  和  $\text{Eu}_x \text{Gd}_{1-x} (\text{VO}_4)(6)$  系统，这样一种交换已被表现出来。故而我们画一个

寿命  $\tau$  (微秒)

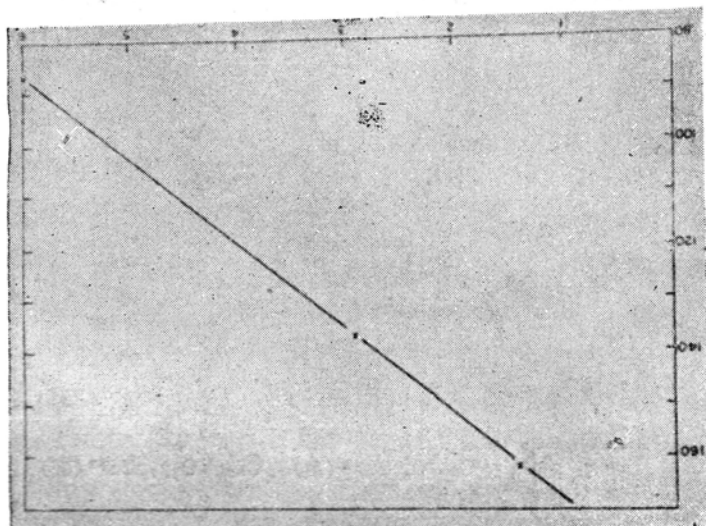


图6 作为  $\text{Nd}^{+3}$  浓度的函数， $\text{Nd}_{2x} \text{Ca}_{3-2x} (\text{VO}_4)_2$  单晶的荧光寿命

$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  : Eu 的激发光谱，并在图7中使之和  $\text{CaWO}_4$  中的  $\text{Eu}^{+3}$  比较。数据是用单色激发获得的，而这种单色激发则是用一个1000瓦氙光源和一个通过16埃带宽的0.5米的茄利尔-阿许(Jarrell-Ash)单色仪完成的。一部份激发能量是用一个通肯-埃耳默(Perkin-Elmer)12型分光计探测的，此分光计除热电偶之外卸去了所有的活性元件。室温下6150埃处的发射是通过一个透过6150埃的多层介质滤光片用一个S-11型光电倍增管接收的。光电倍增管和热电偶信号是在一个呈现正常激发光谱的双路比记录线圈的记录器上探测的。两个光谱的比较指出能量从钒酸根到镨离子转移的证据，因为钒酸基质的激发至少具有两倍的效率，而在钒酸根吸收的区域内波长依赖是完全不同的。对于钒酸根而言，用 $\frac{1}{2}$ 增益装置，对于3000-4000埃的区域，在分开画的光谱中，其发射仍然比从钨酸盐样品得来的强得多；故对于钒酸根而言，用激发观察到的3700埃以下的高强度只能用  $\text{VO}_4^{-3}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间的能量转移的假设来解释。在图8中作了另外一个有趣的比较，此处吸收光谱是对于在钼酸钙基质(如  $\text{CaMoO}_4$ ) 中的  $\text{Nd}^{+3}$  和在  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  中的  $\text{Nd}^{+3}$  的比较。这些数据是用卡累(Cary)分光光度计得到的，因为它有近2埃的分辨力。波长扫描从3000到10000埃。红外和可见区分别用PbS和S-11

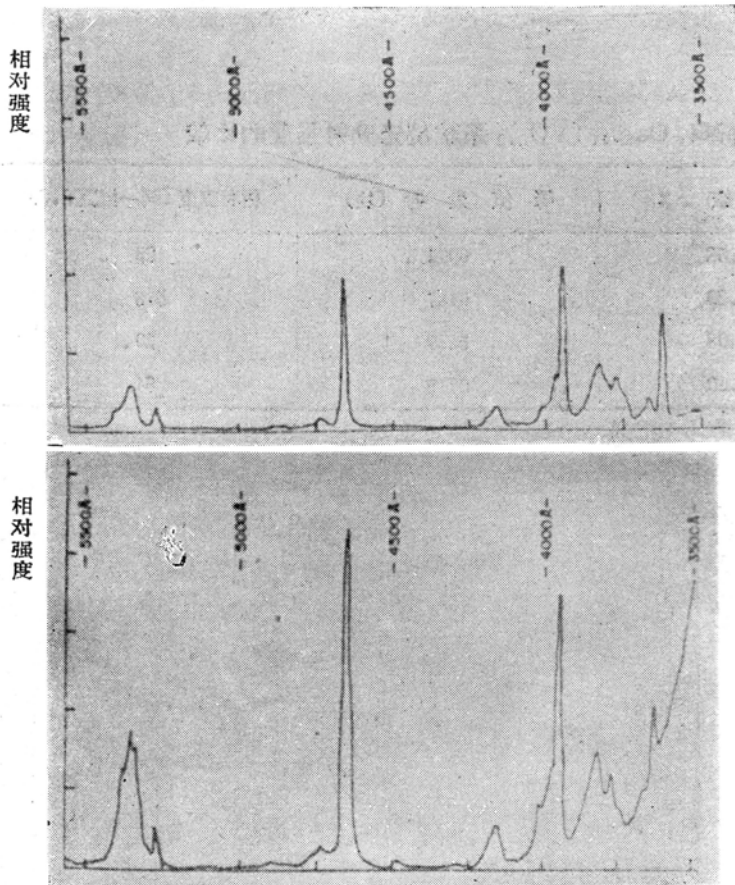


图 7 300°K时  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (頂) 和  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  (底) 激發光譜的比較

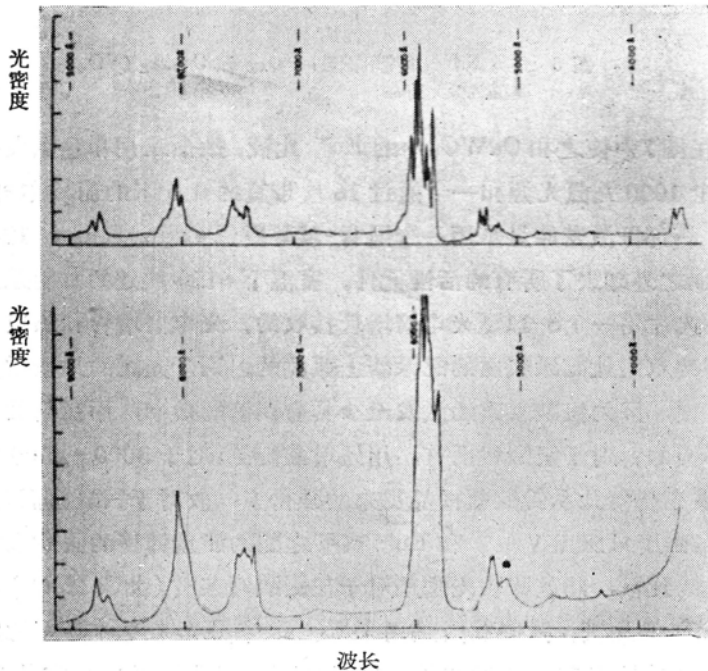


图 8 对于  $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  (頂) 和  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  (底) 300°K时 吸收光譜的比較

型光电倍增管扫描，而綫图重叠之前，于 6300 埃处連接。光譜的比較表明钒酸根的吸收在数量上較  $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$  的強些。除明显的强度变化之外，光譜中还有一些定性的区别。特別有趣的是在 8800 埃处的区别，該处对注入式激光泵浦是有用的。这个区域复制于图 9 中。可惜除强度反轉外，对钒酸根而言，不是如想象的那样向短波长(8400 埃)移动，而是移到較长的波长。一般钒酸吸收帶是較寬的，从而显示不出什么精細結構。钒酸基质对于連續实验中用钨灯泵浦來說應該是特別好的，因为其吸收在近紅外区是如此之強。

### 晶体生长

主要供給的原料是  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 。其制备分两步：首先使  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  从純淨的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶液中沉淀出来，这样获得微晶形檸檬黄色粉末的  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ，其典型分析为： $\text{CaO} 37.77\%$ ； $\text{V}_2\text{O}_5, 61.53\%$ ；計算值  $\text{CaO}, 38.14\%$ ； $\text{V}_2\text{O}_5, 61.86\%$ ，第二步，使  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与化学称量試剂級  $\text{CaCO}_3$  相互作用，从而制得  $\text{Ca}(\text{VO}_4)_2$ 。多晶形  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  实际上是白的；但大的单晶則有明显的淡黃橙色；这是由于在可見光譜兰光区域的吸收。稀

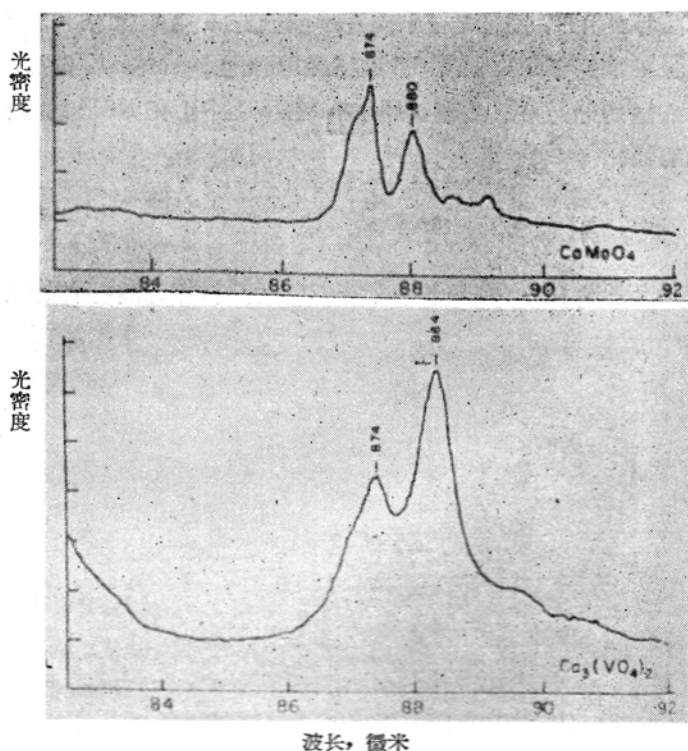


图 9 300°K 时  $\text{CaMoO}_4$  (頂) 和  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  (底) 中  $\text{Nd}^{3+}$  的  $4F_{3/2}$  的相对位置

土氧化物和别的成份加入  $\text{Ca}(\text{VO}_4)_2$  粉末中，在 Ir 坩堝中熔化并从中长出晶体。作为一个射頻功率源，一个 25 千瓦/450 千周/秒的西屋公司的发生器与一个使电流稳定在 2.5% 的自动电压調节器結合着使用。在空气中，晶体生长速度为  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  吋/小时。晶体截面总是圓的，沿着侧面有三根明显的生长綫表明主生长軸有三度对称性。光学上这个軸对应于鉬酸鈣型氧化物(如  $\text{CaMoO}_4$ )的  $a$ -軸，这样就显示出預計的光学双折射易于长成长达 6 吋的晶体。与  $\text{CaMoO}_4$ (7) 中的 Nd 比較，由于本来有顏色的基质，他們的顏色是較深的。由于在生长鈦补偿合成物的純淨晶体过程中遭到相当大的困难，故所有的

晶体都是从鈉或空位补偿合成物生长的。特別有趣的是，与鈉补偿鉬酸盐的情形(1)的經驗相反，过量的鈉对于晶体质量是极不利的，而即使在 1:1Na:Nd 的水平，分凝系数仍极接近于 1。分凝系数 ( $K = C_s/C_l$ ，这里  $C_s$  是固体中的濃度， $C_l$  是液体中的濃度) 的計算是用 Pfann 的方法(8)，此方法是基于对晶体的頂和底的 X 綫荧光分析而获得的分析知識。表 II 摘录了 Na 和空位补偿晶体的一些典型結果。对于  $\text{Eu}_{0.02} \phi_{0.10} \text{Ca}_{2.7}(\text{VO}_4)_2$ ， $\text{Sm}_{0.08} \phi_{0.04} \text{Ca}_{2.88}(\text{VO}_4)_2$  和  $\text{Dy}_{0.03} \phi_{0.05} \text{Ca}_{2.955}(\text{VO}_4)_2$  的单晶，也确定了相应的鈦酸稀土的分凝系数。发现它們分别为 0.98、0.98 和 0.99。

表 II 掺杂和不掺杂鈦酸鈣的一些典型分析

微量合成物	CaO%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	总数%	对于Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 分凝系数·K	CaO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	37.8	61.5	—	99.3	—	1:0.50
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	47.8	51.6	—	99.4	—	1:0.33
$(\text{NaNd})_{0.4}\text{Ca}_{2.92}(\text{VO}_4)_2$	45.7	51.5	2.4	99.6	1.1	—
$(\text{NaNd})_{0.10}\text{Ca}_{2.80}(\text{VO}_4)_2$	42.8	51.0	6.1	99.9	1.2	—
$\text{Nd}_{0.025} \phi_{0.0125} \text{Ca}_{2.9625}(\text{VO}_4)_2$	46.9	51.5	1.5	99.9	1.1	—
$\text{Nd}_{0.08} \phi_{0.04} \text{Ca}_{2.88}(\text{VO}_4)_2$	44.5	50.9	4.8	100.2	1.1	—
$\text{Nd}_{0.10} \phi_{0.05} \text{Ca}_{2.85}(\text{VO}_4)_2$	43.4	50.9	6.0	100.3	1.0	—

由于列入表 II 的化合物的钠容量不能用 X 线荧光技术确定，我们应用差来估计；迹象表明任何一点钠都难于进入单晶。就是这个结果促使我们综合和研究空位补偿系统的性质。甚至不用钠补偿我们得到这样合适的分凝系数的事实是很有趣的，并且在  $Nd^{+3}$  的分佈从顶到底都近乎均匀的单晶中特别有用。

## 光 激 射 器 实 验

将单晶切割好并磨成 6.3 毫米、4.8 毫米和 3.2 毫米直径和长 2 吋的圆柱棒。圆柱面保留着粗糙而端面则磨成法布里-珀罗 (Fabry-Perot) 谐振腔。将银蒸发到端面上；一端透过 5%，另一端则完全不透明。300°K 时的激光性质是在一个里尔-西格娄 (Lear-Siegler) 光激光器 LS-3 中用凯姆赖特 (Kemlite) FT100B 螺旋氙闪光灯脉冲照明下测量的。受激发射用一个杜梦脱 (Dumont) K1485 光电倍增管通过一个 3 毫米硅滤光器记录。图 11 表明刚刚在阈值之上的典型激光发射。在这些条件下，阈值典型地为 3000 焦耳。阈值之上的光谱输出是这样确定的，即将发出的辐射聚焦和一个鲍许和朗伯 2-米光栅光谱仪的入射狭缝上，并将输出记录在超灵敏柯达克 (Kodak) 1-2 光谱底板上。受激发射在 1.067 微米处被观察到，在室温下其线宽度从正常荧光发射线宽的 180 埃 (如图 10 中看到的) 变窄到 20 埃。

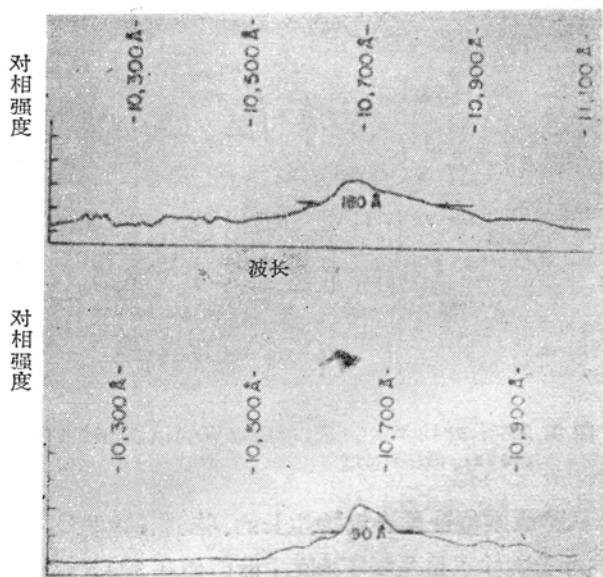


图 10 300°K(顶)和77°K(底)时单晶  $Nd_{0.05} Ca_{2.925}(V, O)_2$  的荧光发射光谱

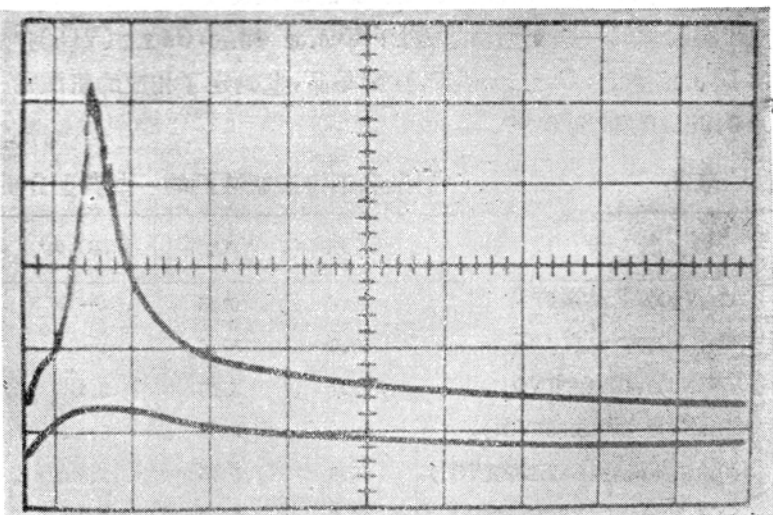


图 11 300°F时  $Nd_{0.03} Ca_{28.8}(VO_4)_2$  的受激发射(下面的曲线是在阈值以下, 上面的曲线是在阈值以上)



## 討論和各種數據

由于 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  构成另一种光激光器基质，这时就希望测量尽可能多的适当的参数，并且也比較这种基质对其中的活性离子的荧光发射的影响。

**表Ⅲ 不同基质中  $\text{Eu}^{+3}$  发射的比較**

合成物或系統	最佳分子% $\text{Eu}^{+3}$	最强綫毫微米	强 度
$(\text{EuTaO}_4)_x(\text{CaWO}_4)_{1-x}$	10	610	17
$(\text{EuTaO}_4)_x(\text{CaMoO}_4)_{1-x}$	0.5	610	64
$(\text{EuNbO}_4)_x(\text{CaMoO}_4)_{1-x}$	0.5	610	132
$(\text{EuVO}_4)_x(\text{CaMoO}_4)_{1-x}$	30	610	210
$\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{PO}_4$	40	585	81
$\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4$	40	610	87
$(\text{EuNa})_x\text{Ca}_{3-2x}(\text{VO}_4)_2$	30	610	516
$(\text{EuNbO}_4)_x(\text{CaWO}_4)_{1-x}$	10	610	110
$\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{NaSiO}_4$	30	585	120
$\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$	8	610	288
$\text{Eu}_x\text{Na}_x\text{Zn}_{1-2x}\text{B}_2\text{O}_4$	30	580	69
$\text{Eu}_x\text{Na}_x\text{Cd}_{1-2x}\text{B}_2\text{O}_4$	30	580	150
$\text{Eu}_x\text{Gd}_{2-x}\text{ZnO}_4$	30	610	120

**表Ⅳ 两种光激光器基質的一些性質比較**

	$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	$\text{CaMoO}_4$
最佳光激光器成份	$\text{Ca}_{2.925}\text{Na}_{0.075}\phi_{0.025}(\text{VO}_4)_2$	$(\text{CaMo})_{0.99}(\text{NdNb})_{0.01}\text{O}_4$
分子量	354.3475	201.0415
$\text{Ne}^{+3}$ 的重量%	2.036	0.717
結 构	单斜晶系 $\text{O}_2$	四角形 $I4_1/a$
晶格常数	$a=8.35$ 埃, $b=10.77$ 埃 $c=7.00$ 埃 $\beta=95^\circ$	$a=5.213$ 埃 $c=11.395$ 埃
膨胀系数	在 $a=5.5 \times 10^{-5}$ , 在 $c=3.5 \times 10^{-5}$	在 $a=1.9 \times 10^{-5}$ , 在 $c=2.5 \times 10^{-5}$
热 导	14.5 毫瓦/厘米一度(300°K)	39.5 毫瓦/厘米一度(300°K)
硬度, mohs	4.3	4.3
析射率	1.89	1.98
介电常数	13.3 (在 1 千周)	12.5 (在 1 千周)
熔 点	1430°C	1480°C
典型閾值	3000 焦耳	1 焦耳
最佳条件下的寿命	108 微秒	160 微秒
寬 綫	90 埃	5 埃

在表Ⅲ中，給出了在可比較的条件下对于若干不同基质  $\text{Eu}^{+3}$  的荧光发射输出的梗概。非常明显，不仅强度，最佳掺杂程度，甚至光谱特性本身也作为基质的函数有明显的变化。

在  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  基质中  $\text{Eu}^{+3}$  显示相当窄的綫发射，且激发光谱清楚地指出某种能量交换在  $\text{VO}_4^{-3}$  和  $\text{Eu}^{+3}$  之間发生。因此这个系統显示出作为一种良好激光物质的潜力，特别是在 Chang<sup>(9)</sup> 最近发表的观察中，他报导了氧化钽中三价铕的受激发射。而且，象能从表Ⅱ中看到的一样，至少对于 3660 埃激发而引用的例子中， $\text{Eu}^{+3}$  显示出在  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  基质中最强的发射，对于某些綫来说，其量子效率接近 100%。注意到三个强发射者都包含  $\text{VO}_4^{-3}$  离子，这也是很有趣的。

在表Ⅳ中我們摘录一些别的参数。为了把这些数据同另一种光激光器基质配合，我們將它們同  $\text{CaMoO}_4$  比較，从这个比較說来，人們会說  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  很少作为光激光器基质出現，而祇是給不断增加的已經确定的光激光器基质增添一个成員而已。它是第一种本来有顏色的并为压电光激光器基质的事实加之能量轉移，仍然使它成为有趣的候选人，当然在最后能作出  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  是否能作为既是新奇又为有用的光激光器基质的审定之前，必須完成光激光器性质的更詳細的研究，特别是功率測量。

### 参 考 文 献

- (1) K. Nassau and A.M. Broyer, J. Appl. Phys., 33, 3064 (1962)
- (2) A. A. Ballman, S.P.S. Porto, and A. Yariv, *ibid.*, 34, 3155 (1963)
- (3) L.H. Brixner, P.A. Flourney, and Keith Babcock, This Journal, 111, 873 (1964)
- (4) K. Nassau and G.M. Loicano, Phys. Chem. of Solids, 24, 1503 (1963)
- (5) L.G. Van Uitert, R.R. Soden, and R.C. Linares, J. Chem. Phys., 36, 1793 (1962)
- (6) L.H. Brixner and E. Abramson, This Journal, 112, 70 (1965)
- (7) L.H. Brixner, *ibid.*, 111, 690 (1964)
- (8) W.G. Pfann, "Zone Melting," P. 11, John Wiley & Sons, Inc, New York (1958)
- (9) N.C. Chang, J. Appl. Phys., 34, 3500 (1963)

譯自 J. Elect. Chem. Soc., Vol. 112, № 3 (March 1965) 303~308

黃 矛 譯