

# 铁电 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Nd}^{3+}$ 或 $\text{Er}^{3+}$ 晶体及其光谱性质

徐良瑛 刘建成 束碧云 冯锡洪

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

**摘要**——用提拉法在化学计量的熔料里生长了掺敏的  $\text{Pb}_{5-2x}\text{Nd}_x\text{K}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.025$ ) 和掺饵的  $\text{Pb}_{(1-3x/2)5}\text{Er}_{5x}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.005$ ) 单晶, 测定了晶体的吸收光谱和荧光光谱。

## 一、引 言

以稀土离子激活的铁电激光晶体光谱性能和受激发射已受到人们注意, 这主要是为了寻找同时具有满意受激发射和高效自身谐波转换双重性能的晶体, 其次是为了研究在铁电相转变温度范围的受激发射性能。 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  晶体具有较低的铁电居里温度(451 K), 便于进行这方面的研究工作<sup>[1,2]</sup>。

由于  $\text{Pb}^{2+}$  离子存在较高的电子极化率, 所以含有Pb的化合物具有高的折射率、大的光电效应。国外研究结果表明,  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  晶体具有热释电和空间调制作用<sup>[3,4]</sup>。我们生长了这种晶体, 测定了晶体的光谱性质。期望在这些方面得到应用。

## 二、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Nd}^{3+}$ 或 $\text{Er}^{3+}$ 的晶体生长

Speranskaya<sup>[5]</sup> 和 Philips<sup>[6]</sup> 先后曾对  $\text{PbO}-\text{GeO}_2$  二元系相关系进行研究。他们的研究结果有明显的差别。Speranskaya 报道了  $6\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2$ 、 $3\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2$ 、 $5\text{PbO}\cdot3\text{GeO}_2$ 、 $\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2$  和  $\text{PbO}\cdot3\text{GeO}_2$  等五个化合物, 其中  $5\text{PbO}\cdot3\text{GeO}_2$  和  $\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2$  分别在  $738^\circ\text{C}$  和  $795^\circ\text{C}$  一致熔化。我们晶体生长实验结果证实, 这个二元系有  $5\text{PbO}\cdot3\text{GeO}_2$  化合物, 并在  $738^\circ\text{C}$  附近一致熔化, 而不存在 Philips 报道的  $3\text{PbO}\cdot2\text{GeO}_2$  化合物。

我们采用纯度 99.99% 的  $\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  以及纯度为 99.95%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Er}_2\text{O}_3$  为原料, 按  $\text{Pb}_{5-2x}\text{Nd}_x\text{K}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.025$ ) 和  $\text{Pb}_{(1-3x/2)5}\text{Er}_{5x}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.005$ ) 分子式配料。用提拉法生长晶体, 提拉速度是 1.3 mm/h, 籽晶旋转速度是 40 r/min。晶体生长过程中没有看到明显铅挥发, 可以保持熔体组成稳定。生成的晶体呈浅黄褐色, 晶莹透明。化学分析结果表明晶体的组分与原始配料的组分基本一致。

本文 1986 年 1 月 13 日收到。修改稿 1986 年 4 月 14 日收到。

用 Cuinier X 射线单色四重聚焦照相机摄取反复研磨的  $\text{Pb}_{5-2x}\text{Nd}_x\text{K}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.025$ ) 晶体粉末衍射照片, Cu 靶  $\text{K}_\alpha$  辐射。衍射指标化表明, 三种晶体同属三方晶系, 空间群为  $P3$ ,  $Z=3$ 。用日本 RAX-12 型衍射仪测定衍射角  $\theta$  值, 仪器经仔细调整, 并用 Si 粉作标准, 校正  $\theta$  准确角度值。选择指标化明确并峰形较好的六条衍射线 ( $H$ 、 $K$ 、 $L$  为 400、015、140、125、240、150), 用最小二乘法求出它的点阵常数:  $a=a_h=1.0286$  nm,  $c=c_h=1.0736$  nm,  $D_s=7.209$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z=3$ )。

用 Olympus 型偏光显微镜观察 (0 0 1) 面晶体切片, 具有典型一轴晶正光性, 干涉图花样具有平行消光特征。在掺钕的  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Er}^{3+}$  晶体截面, 可以看到晶体内嵌着完整的、取向不一致的六方晶片, 以及正三角形结构图形。光性观察表明晶体属于三方晶系, 这与 X 射线粉末研究结果一致。

### 三、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Nd}^{3+}$ 或 $\text{Er}^{3+}$ 的光谱性质

用美国 BECKMAN 的 UV-5270 型分光光度计对两种晶体、按两个波段范围 (400~800 nm 和 800~3000 nm) 进行吸收光谱测定。掺钕晶体在 400~800 nm 波段范围的吸收光谱是由十个吸收带组成, 它们是  $\text{Nd}^{3+}$  离子所特有的。较大的 859 nm 和 881 nm 两个峰对应于基态到  $^4\text{F}_{3/2}(2)$  和  $^4\text{F}_{3/2}(1)$  能级的跃迁 (参见图 1)。

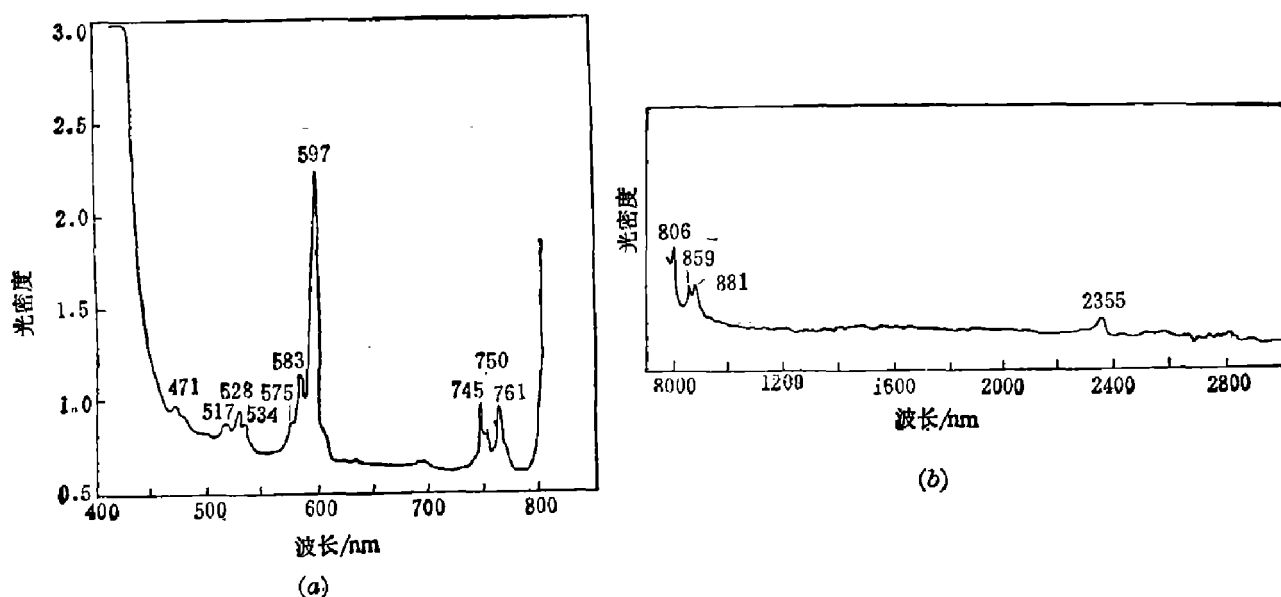


图 1 厚度为 2.5 mm  $\text{Pb}_{5-2x}\text{Nd}_x\text{K}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.025$ ) 晶体室温下吸收光谱  
(a) 波长为 400~800 nm, (b) 波长为 800~3000 nm

Fig. 1 Absorption spectrum of 2.5 mm thick  $\text{Pb}_{5-2x}\text{Nd}_x\text{K}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.025$ ) single crystal at room temperature

$\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{Er}_{3x}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.005$ ) 晶体在室温下的吸收光谱有 521 nm 和 648 nm 两个峰, 它们是  $\text{Er}^{3+}$  离子的基态到  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2}$  的吸收峰 (参见图 2)。

晶体在室温下的荧光光谱, 是用上海光机所自制的荧光光度计测定的。激发光源为  $\text{CuSO}_4$  过滤的高压 Xe 灯, 按不同光谱范围分别使用 PbS 和光电倍增管接收。图 3(a) 给出掺钕晶体中  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  和  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  跃迁的荧光光谱。 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  跃迁有 1062、1082、1107 和 1120 nm 等几个峰。图 3(b) 给出  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  跃迁的荧光光谱,

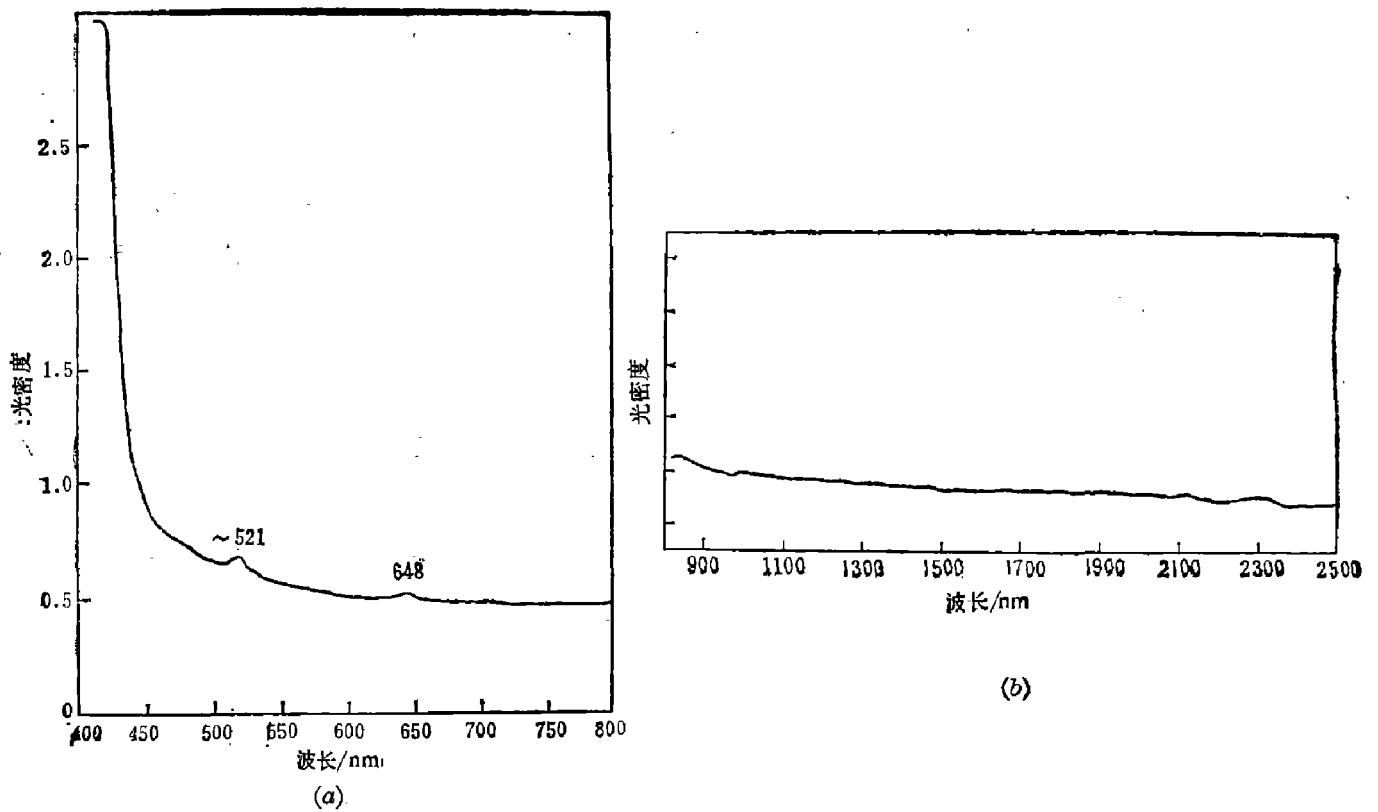


图 2 厚度为 1.5 mm  $\text{Pb}_{(1-3x/2)5}\text{Er}_{5x}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.005$ ) 晶体室温下吸收光谱  
 (a) 波长为 400~800 nm, (b) 波长为 800~3000 nm.

Fig. 2 Absorption spectrum of 1.5mm thick  $\text{Pb}_{(1-3x/2)5}\text{Er}_{5x}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.005$ ) single crystal at room temperature

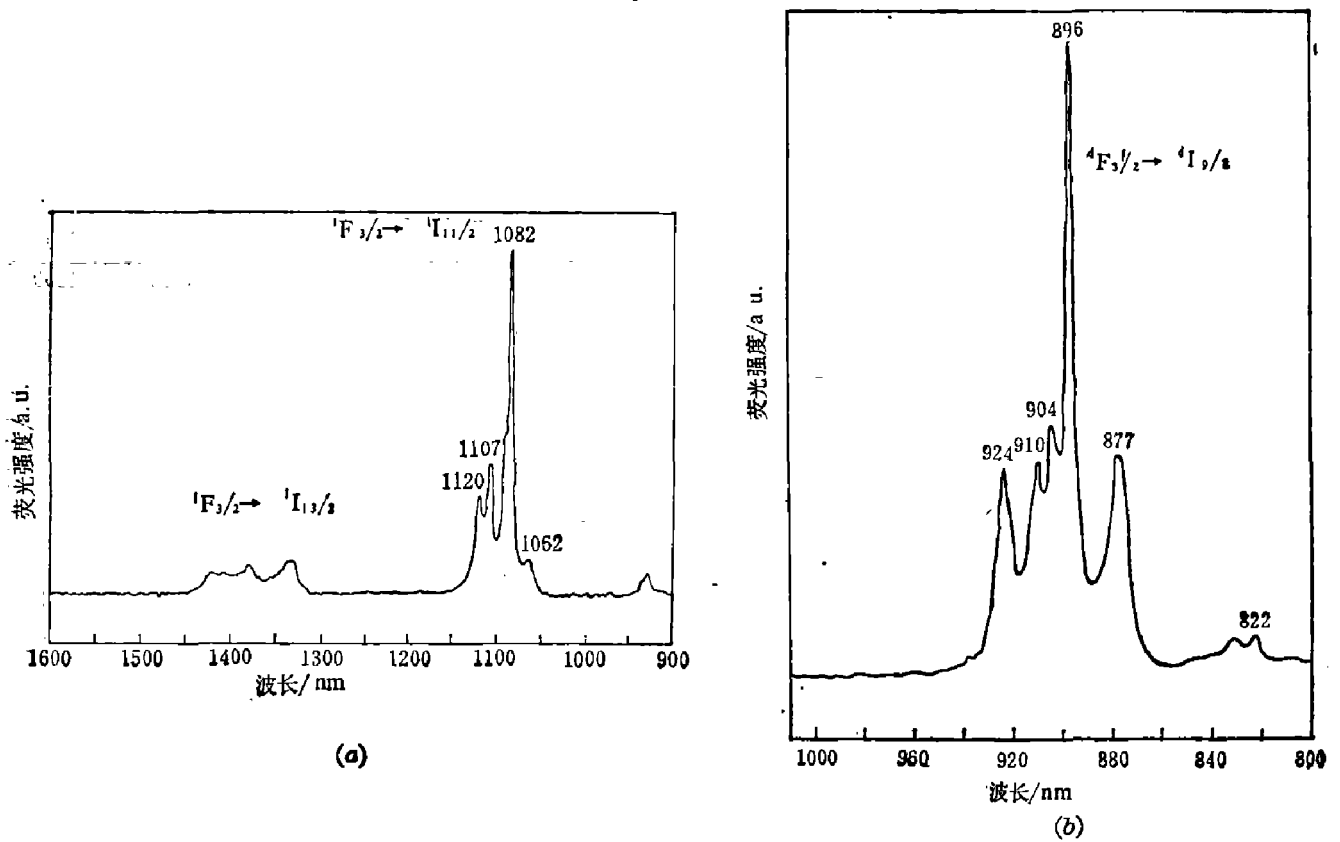


图 3  $\text{Pb}_{5-2x}\text{Nd}_x\text{K}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.025$ ) 晶体在室温下  
 (a)  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  和  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  跃迁的荧光光谱, (b)  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  跃迁的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectrum of  $\text{Pb}_{5-2x}\text{Nd}_x\text{K}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.025$ ) single crystal at room temperature

它是由 877、896、904、910、924 nm 峰组成。

掺铒晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的荧光光谱有 1472、1508、1539、1558、1607 nm 等几个峰，其中最大的峰值位置是 1539 nm (参见图 4)。这种晶体在可见区内无发光。我们还测定没有稀土掺杂的  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  晶体的荧光光谱，在 1000~2000 nm 范围内，不存在任何荧光。

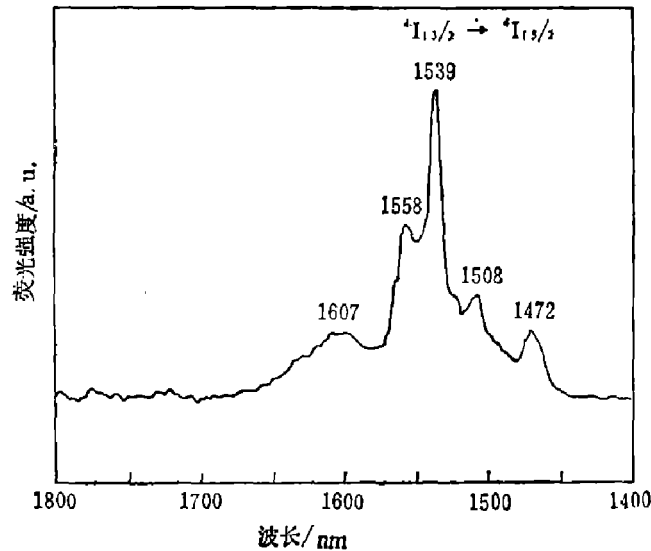


图 4  $\text{Pb}_{1-3x/25}\text{Er}_{5x}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.005$ ) 晶体在室温下  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的荧光光谱  
 Fig. 4 Fluorescence spectrum of  $\text{Pb}_{1-3x/25}\text{Er}_{5x}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $x=0.005$ ) single crystal associated with transition from the  ${}^4\text{I}_{13/2}$  to the  ${}^4\text{I}_{15/2}$  at room temperature

### 参 考 文 献

- [1] Kaminskii A. A. et al., *Phys. stat. sol.*, (a) **72** (1982), 207.
- [2] Kaminskii A. A. et al., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **81** (1984), K19.
- [3] 古畑芳男, 日本结晶成长学会志, **3** (1976), 1&2.
- [4] 董培芝, 激光与红外, (1984), 1: 29.
- [5] Speranskaya E. I., *IZV. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.*, (1959), 162.
- [6] Philips B. and Scroger M. G., *J. Am. Germa. Soc.*, **48** (1965), 398.

# FERROELECTRIC $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Nd}^{3+}$ OR $\text{Er}^{3+}$ CRYSTALS AND THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Xu Liangying, Liu Jianchen, Shu Biyun, Feng Xiqi

*(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)*

## ABSTRACT

Absorption and fluorescence spectra of single crystals of  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  doped with neodymium ( $\text{Pb}_{5-2x}\text{Nd}_x\text{K}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ,  $x=0.025$ ) and erbium ( $\text{Pb}_{(1-3x/2)5}\text{Er}_{5x}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ,  $x=0.005$ ), grown from stoichiometric melts by the Czochralski method, are measured.