

$2.13\text{cm}^{-1}$ , 单模线宽  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  为  $0.3\text{cm}^{-1}$ , 激光输出发散角为  $\pm 40^\circ$ 。实验表明, 当温度上升到  $90\text{K}$  时, 激光器仍能维持工作。但它的阈值电流密度升至  $14\text{kA/cm}^2$ 。实验还证实了, 当驱动电流较小时, 激光器的纵模多, 线宽较宽; 当驱动电流较大时, 纵模少, 线宽窄。

贝尔实验室在后来的工作中, 发展了这种激光器。在相同的量子阱级联结构下, 做出了  $25\mu\text{m} \times 2800\mu\text{m}$  的激光器, 并成功地实现了脉冲激光运转。在温度为  $102\text{K}$  时, 激光峰值功率达  $30\text{mW}$ 。阈值电流密度为  $5.8\text{kA/cm}^2$ 。在温度为  $10\text{K}$  时, 激光功率为  $120\text{mW}$ , 阈值电流密度为  $4.1\text{kA/cm}^2$ 。

贝尔实验室制作的这种多级量子阱激光器在结构上是全新的。它的激光产生区别于通常半导体激光器的发光原理, 而仅依赖于电子在量子阱之间的能级跃迁。通常的半导体激光器是电子、空穴复合发光。电子、空穴的  $E-K$  色散曲线是两条方向相反的抛物线。因此, 在不同  $K$  值的电子跃迁时, 会造成激光输出具有较

宽的线宽。单极性激光器中, 电子的激发态与基态的  $E-K$  色散曲线是方向相同的两条抛物线。直接跃迁的结果, 使量子阱级联激光器线宽很窄。量子阱级联激光器的另一个优势在于可以根据需要设计量子阱宽, 从而产生所要求波长的激光。尽管量子阱级联激光器在结构上是新颖的, 其应用前景也看好, 但要达到商品化还需要一段时间。困难在于量子阱级联激光器的阈值很高。然而, 无论如何量子阱激光器使人类第一次在中红外波段得到半导体激光。

## 参 考 文 献

- [1] B. G. Levi, *Physics Today*, 47(1994), 20
- [2] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sirci, et al, *IEEE Electronics Letters*, 30(1994), 865
- [3] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sirci, et al, *Science* 264(1994), 553
- [4] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, et al, *IEEE Electronics Letters*, 29(1993), 2230
- [5] F. Capasso, H.M. Cox, A.L. Hutchinson, et al, *Appl. Phys. Lett.*, 45(1984), 1193
- [6] D.F. Nelson, R. C. Miller and D. A. Kleinman, *Phys. Rev. B*, 35(1987), 7770

# 蓝 绿 光 激 光 器 现 状<sup>1)</sup>

宁永强 元 光 李树玮 金亿鑫

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

**摘要** 结合最近几年国际上研制蓝绿光激光器的主要进展, 介绍了实现蓝绿色激光输出的几个途径, 即: (1) 用非线性光学晶体倍频方法; (2) 研制宽带隙半导体材料激光器; (3) 掺入稀土离子, 利用上转换效应发射蓝绿激光。

**关键词** 蓝绿激光器, 倍频, 硒化锌, 上转换

**Abstract** On the basis of some of the new progress in the field of blue-green laser, we review several methods for generating blue-green laser, including frequency doubling with nonlinear optical crystals, wide band gap semiconductor lasers, and upconversion pumping in optical fibers doped with rare earth ions.

**Key words** blue-green laser, frequency doubling, ZnSe, upconversion

近年来, 随着光盘存储的高密度化和激光打印机的高精度化, 越来越需要小型、高输出的

1) 1994年5月20日收到初稿, 8月24日收到修改稿。

短波长激光，特别是蓝绿激光。目前许多研究机构正在开展包括激光器材料、各种方法的理论和实验研究，并已经取得了很大的进展。蓝绿色激光的产生方法有很多种，如（1）利用光学晶体的非线性光学效应，产生第二高频波（SHG）；（2）利用宽带隙半导体材料直接激发；（3）掺稀土离子发光。

非线性光学晶体倍频的方法（SHG方法）随着新的非线性光学晶体的开发和晶体生长技术的发展，以及低吸收、低散射的优质晶体的获得而迅速发展起来。用高功率输出的半导体激光器泵浦固体YAG激光器，通过KTP晶体倍频而得到1W输出的蓝光<sup>[1]</sup>；用850nm波长、105mW的半导体激光器激发，通过KNbO<sub>3</sub>晶体进行波长变换而得到41mW的蓝光<sup>[2]</sup>等例子，说明采用SHG方法获得蓝绿光，在输出功率及提高变换效率等方面的研究均取了很大的进展。

宽带隙半导体材料包括以ZnSe为主的II-VI族和以GaN为主的III-V族化合物半导体材料，另外还包括I-III-VI族的CuAlS<sub>2</sub>，CuAlSe<sub>2</sub>和IV-IV族的SiC材料。近几年来，对这几类材料均开展了不同程度的研究。特别是II-VI族的ZnSe系列材料，在解决了高浓度P型掺杂问题后，在蓝绿激光器的实用化上取得了很大进展。目前在很多实验室已经实现液氮温度连续工作以及室温下脉冲工作。另据最新报道，日本Sony公司发展了一种可在室温连续工作的蓝绿光激光器<sup>[3]</sup>。

上转换泵浦发射蓝绿激光是另外一个可行的途径。这种方法是通过掺入一些稀土离子，利用能级的上转换效应获得波长小于泵浦光波长的激光。使用的基质材料主要为氟化物光纤材料，如LaF<sub>3</sub>，LiYF<sub>4</sub>，KYF<sub>4</sub>，ZBLAN(ZrF<sub>4</sub>:BaF<sub>2</sub>:LaF<sub>3</sub>:AlF<sub>3</sub>:NaF)以及ZBLANP(ZrF<sub>4</sub>:BaF<sub>2</sub>:LaF<sub>3</sub>:AlF<sub>3</sub>:NaF:PbF<sub>2</sub>)等等。掺入的稀土离子多种多样，如Er<sup>3+</sup>,Pr<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>等等。

研制蓝绿光激光器是目前国际上相当活跃的一个领域。本文对上面介绍的几种方法作一综述，向感兴趣的读者做简要的介绍。

## 1 非线性光学晶体倍频方法

实现蓝绿激光，较常用的是波长变换方法。因为目前应用中较需要的是功率从毫瓦至数瓦的激光，而且波长变换这种方法原理简单，容易达到实用水平。曾有文献报道对860nm,100mW的半导体激光，利用非线性光学晶体进行波长变换，输出波长为420nm，功率可达14.6mW<sup>[4]</sup>。

利用半导体激光器，通过波长变换而获得蓝绿色激光输出的方法有两类：直接法和间接法。

直接法就是将半导体激光直接输入到波长变换元件上，倍频后得到蓝绿激光输出。这种方法特点是结构简单、倍频容易，而且变换频率高。但输出的蓝绿激光波束较宽，波长稳定性差。此外不能获得能量高于输入的半导体激光的蓝绿激光，因而只适用于低能量激光应用。

间接方法又可分为两种：

(1) 利用半导体激光泵浦Nd<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>等稀土离子激活的固体激光器，然后再经过波长变换元件实现倍频。这种方法在结构上要比直接法复杂，但可以得到好的激光光谱和好的波束特性。另外这种方法还可以利用固体激光器能级寿命长的优点，实现能量积累，而得到高能量激光输出。目前所用介质为YAG,YLF,YVO<sub>4</sub>和BEL等。

(2) 利用既可发射激光、又可以同时实现波长变换的自倍频晶体材料。例如钕和氧化镁共掺杂的铌酸锂(Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub>)和硼酸钕钇铝(Nd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>[BO<sub>3</sub>])以及KTP:Cr等。其作用原理如下：用波长为800nm左右的半导体激光泵浦自倍频晶体，发生激光作用产生波长略大于1μm的近红外激光，同时红外激光在晶体中倍频而产生绿色激光。这种方法的结构比(1)简单。

适合产生蓝绿光的非线性光学晶体包括无机和有机材料。代表性的无机材料有KTP(KTiOPO<sub>4</sub>)、铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)、钽酸锂(LiTaO<sub>3</sub>)和铌酸钾(KNbO<sub>3</sub>)等。以下分别介绍各种材

料的一些特性。

(1) KTP: 具有很高的非线性光学常数(约为 KDP 的 14 倍), 以及激光入射允许角度和允许温度大的优点(分别为  $15\text{--}68\text{mrad}\cdot\text{cm}$  和  $25^\circ\text{C}\cdot\text{cm}$ )。但在蓝绿光区域, 用块状 KTP 晶体要获得位相匹配较为困难。通过准位相匹配, 一般可用于波导方式产生蓝绿光。

(2) LiNbO<sub>3</sub>: 它是一种广泛用于压电器件、光电器件的材料。作为非线性光学材料也具有很高的非线性光学常数。其块状晶体与 KTP 一样不适合位相匹配, 但可用于光波导方式倍频。

(3) LiTaO<sub>3</sub>: 它的非线性光学常数比 LiNbO<sub>3</sub> 略小, 但抗光损伤性能好, 是一种近年来得到广泛研究的材料, 也可用于波导方式。

(4) KNbO<sub>3</sub>: 其性能指数 M 是 KTP 的 3.5 倍, 可达 30, 在块状晶体中具有最大的非线性光学常数, 而且在室温附近, 在蓝光区域可能实现位相匹配。但它的允许温度较窄, 约为  $0.3^\circ\text{C}\cdot\text{cm}$ , 而且晶体结晶时易发生双晶, 阻碍了实用化。但由于最近技术的发展, 可以得到高质量的晶体(低散射、低吸收), 克服了上述缺点。

另一方面, 有机非线性光学材料与无机材料相比具有很高的二阶非线性光学常数。例如, MNBA(4-nitrobenzyliden-3-acetamino-4-methoxyaniline) 的 D<sub>11</sub> 是 LiNbO<sub>3</sub> 的 D<sub>33</sub> 的 13 倍。因此从 70 年代开始就有很多研究者开展作为 SHG 波长变换的有机材料的研究。但有机材料存在一些缺点, 如(1)难于得到大块的高透过率的单晶; (2)耐热性差, 熔点一般在  $100^\circ\text{C}$  左右; (3)机械强度差; (4)可溶于有机溶剂中。因此在实用化方面还有待于晶体生长技术及加工技术的进步。

基于以上的非线性光学材料, 人们提出了一些可行的光路设计。

(1) 采用一个非线性光波导倍频。这种光路利用波导提高功率密度, 实现较高的变换效率, 见图 1。

(2) 外部共振腔倍频。这种光路要求共振

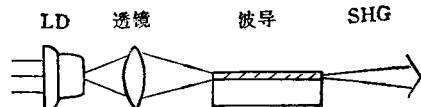


图 1 非线性光波导倍频<sup>[4]</sup>

腔阻抗匹配、模式匹配以及频率匹配。因此为得到稳定的高转换效率, 就必须精确控制半导体激光器的激光频率和共振腔温度。这种光路获得了目前最高的变换效率。据文献报道, IBM 小组采用 160mW 输出的半导体激光器和 KNbO<sub>3</sub> 晶体共振腔, 输出蓝光功率为 41mW<sup>[2]</sup>。另据文献报道, 利用这种光路制成了  $50 \times 30 \times 20\text{mm}^3$  的小型集成件, 在输入光 100mW 时, 输出为 14.6mW, 基本上达到实用水平<sup>[3]</sup>。但利用 KNbO<sub>3</sub> 晶体倍频器, 要求必须精密地控制温度( $\pm 0.15^\circ\text{C}$ ), 见图 2。

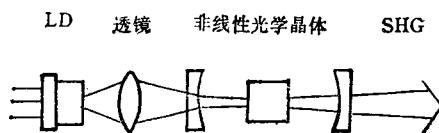


图 2 非线性光学晶体外共振腔倍频<sup>[4]</sup>

(3) 内共振腔法倍频。对这种光路设计我们可以用半导体激光器(LD)泵浦 Nd:YAG 为例加以说明。利用半导体激光器(809nm)泵浦 Nd:YAG 固体激光器产生 946nm 的红外激光, 再经腔内的光学晶体倍频而输出蓝光。这种方式结构复杂, 变换效率低, 但有可能利用固体激光器特有的 Q 开关和锁模共振等短脉冲、高峰值输出技术, 见图 3。

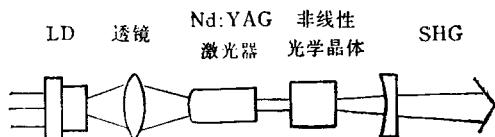


图 3 非线性光学晶体内共振腔倍频<sup>[4]</sup>

## 2 蓝绿光半导体激光器

直接利用宽禁带半导体材料制作蓝绿光激光器

光器是一种很重要的方法。从材料的带隙上看较适合制作这个波段激光器的材料包括II-VI族的ZnSe系列, III-V族的GaN系列,I-III-VI族的CuAlSe<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub>以及IV-IV族的SiC等宽禁带半导体材料。以下我们分别详细介绍这些材料的研究进展。

## 2.1 II-VI族ZnSe,ZnS系列材料

从半导体的能带特性来看,制作蓝绿光激光器最合适材料是II-VI族化合物半导体ZnSe。它具有直接带隙,禁带宽度为2.7eV,对应的带间跃迁波长为440nm,从而有希望制成在蓝绿光区域工作的发光与激光器件,即激光二极管和发光二极管。另外ZnSe的晶格常数为0.567nm,与GaAs的晶格失配仅为0.27%,因此采用MBE和MOCVD技术可以在GaAs衬底上生长出高质量的ZnSe单晶薄膜。多年来人们在这方面进行了大量的工作,取得了很好的进展。

用ZnSe材料制作激光器遇到两个困难:一是如何实现高浓度的P型掺杂,另一是P型ZnSe的欧姆接触问题。

在P型掺杂上人们尝试使用了Li,O和N掺杂剂。掺Li制作器件时存在一些问题,如:(1)用Li进行P型掺杂,净受主浓度存在一个上限,约为 $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。在更高的Li浓度下,会发生强烈的自补偿效应,使ZnSe材料变成高阻。(2)Li杂质在ZnSe材料超过300°C即变得不稳定,给制作器件带来很多困难<sup>[5]</sup>。另外也研究了用等电子杂质氧进行P型掺杂,但目前用这种方法所达到的净受主浓度仅为 $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[6]</sup>。进行P型掺杂的另外一个重要途径是掺氮,主要使用N<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>气体作掺杂源。这种方法多年来一直受到人们的注意。例如,1988年Suemune等人报道用NH<sub>3</sub>作P型掺杂源在GaAs衬底上生长ZnSSe,获得的净受主浓度为 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[7]</sup>。1990年Taike报道掺氮ZnSe中P型载流子浓度达到 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[8]</sup>。最新的进展是由3M公司Hasse等人完成的。1991年他们报道用射频等离子激活氮作为P型掺杂剂,所获得的净受主浓度为

$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[9]</sup>。这是一种很有前途的P型掺杂方法。

N型掺杂主要是掺Cl。例如,用ZnCl<sub>2</sub>作为ZnSe的N型掺杂源,最高掺杂浓度可达到 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。目前一般认为N型掺杂问题已经得到很好的解决。

制作ZnSe基蓝绿激光器所要解决的另一个问题是P型ZnSe的欧姆接触。N型ZnSe的欧姆接触可以使用In,但到目前为止还没有找到合适的材料作P型ZnSe的电极。目前大多使用Au作P-ZnSe的欧姆接触,但Au/P-ZnSe界面仍有1V左右的肖特基势垒。

3M公司的Hasse等人于1991年报道了世界上第一个蓝绿激光器。如图4所示,其结构为ZnSe/ZnCdSe量子阱,发射波长为490nm,在77K以脉冲方式工作。这一成功在国际半导体激光器研究领域引起轰动。

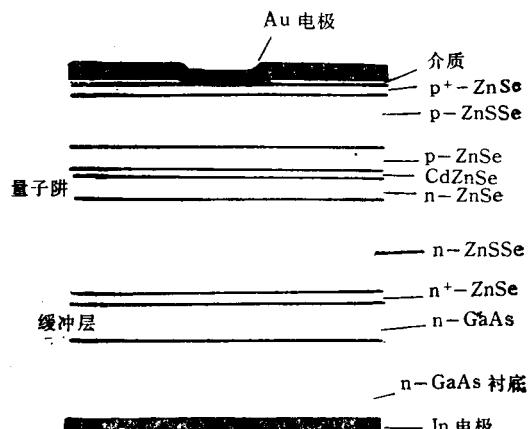


图4 ZnSe/ZnCdSe量子阱激光器结构简图<sup>[10]</sup>

继3M公司后,世界上又有多个研究小组用ZnSe系列材料制成蓝绿光激光器,包括北卡罗来纳州立大学、普度大学、日本电报电话公司光电实验室、索尼公司研究中心、加利福尼亚大学等等。目前激光发射已从77K脉冲工作进展到室温脉冲和77K连续工作。最短激射波长在447nm,阈值电流密度在室温下为 $1 \text{ kA/cm}^2$ ,77K为 $220 \text{ A/cm}^2$ <sup>[10]</sup>。

又据最新报道,Sony公司宣布研制成功

可以在室温连续工作的蓝光激光器。这种器件的结构是  $ZnCdSe/ZnSe/ZnMgSSe$  单量子阱，其发射波长为  $523nm$ ，阈值电流为  $45mA$ 。用类似的结构可以实现更短波长的室温连续工作<sup>[3]</sup>。

$ZnSe$  基材料激光器的基本结构除 3M 公司最早采用的  $ZnSe/ZnCdSe$  单量子阱外，还出现  $ZnSe/ZnCdSe$  多量子阱、 $ZnSe/ZnSSe$  量子阱、 $Zn_{x}Se_{1-x}/Zn_{1-x}Cd_{x}$  多量子阱结构以及  $Zn(S, Se)/Zn(S, Se)$  多量子阱结构激光器。最近又出现了  $ZnMgSSe/ZnSSe/ZnMgSSe$  多量子阱结构<sup>[11]</sup>。这种结构以  $ZnSSe$  为势阱材料， $ZnMgSSe$  为势垒材料。这两种材料都可以调整成与  $GaAs$  衬底晶格匹配。Sony 公司提出的这种结构具有两个特点：(1) 波长在  $464.5nm$ ；(2) 输出光强与激发功率的依赖关系的斜率直到  $400K$  仍保持不变，说明该结构中电子、空穴的约束性很好。预示该结构很有可能实现室温连续工作。

最近 3M 公司 M. A. Hasse 又报道了一种新型结构 II-VI 族激光器。如图 5 所示，这种结构可称为掩埋异质结构，可望大大降低阈值电流<sup>[12]</sup>。

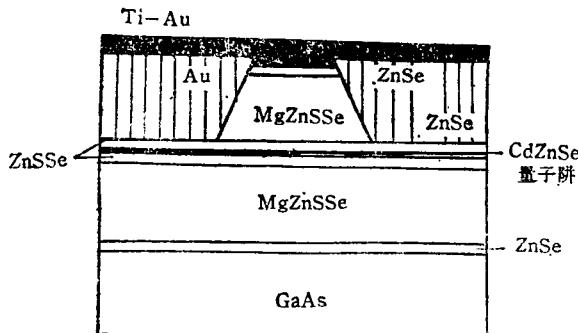


图 5 掩埋异质结构蓝绿光激光器<sup>[12]</sup>

目前关于 II-VI 族化合物蓝绿激光器的研究很多，但涉及激光器寿命的研究则很少。然而了解影响激光器寿命的因素和设法延长其寿命对器件研究也是非常重要的。现在所见到的唯一一篇报道是美国明尼苏达州 3M 公司的 S. Gnha 等人于 1993 年 10 月发表在 *Appl. Phys.*

Lett. 上的一篇研究报告。该文指出，在他们实验室里，激光器的寿命仅为几分钟至一小时。发光二极管寿命稍长，但也不过几十分钟至几天。因此研究寿命衰减机理，提高器件寿命对激光器的实用化至关重要。作者用透射电镜和电致发光技术详细研究了量子阱结构和条形结构激光器。研究结果表明，寿命衰减的原因是由于在高电流密度工作时，晶体中原有的缺陷延伸形成新的缺陷，并充当非辐射复合中心，从而降低了器件的发光效率。

II-VI 族除  $ZnSe$  外还出现了  $ZnS/ZnSSe/ZnS$  多量子阱结构，以及  $CdSe/Mg_{x}Cd_{1-x}Se$  结构，其中  $Mg_{x}Cd_{1-x}Se$  是一个组分渐变层。总之多年来在 II-VI 族材料制作蓝绿光激光器上进行了大量工作，取得了很大进展。 $ZnSe$  基激光器很有希望在几年内达到实用水平。

## 2.2 III-V 族 $GaN$ 系列材料

$GaN$  的室温直接带隙为  $3.39eV$ ，可以用于蓝光、紫光和紫外发光器件的制作，是一种很有发展前途的材料。

与 II-VI 族  $ZnSe$  材料类似，要获得低阻高掺杂 P 型  $GaN$  比较困难。近年来经过大量研究已在  $GaN$  晶体质量、P 型控制和生长技术上均取得了很大的进展。特别是 1989 年 Amano 等人成功地用掺  $Mg$ ，并经过低能电子束辐照处理，以及采用生长  $AlN$  缓冲层技术获得了 P 型  $GaN$  薄膜。P 型载流子浓度可以达到  $2 \times 10^{16} cm^{-3}$ <sup>[13]</sup>。日本 Shuji Namura 等人 1991 年也成功地生长出 P 型  $GaN$ <sup>[14]</sup>。与 Amano 采用的方法不同，Shuji Namura 用生长  $GaN$  缓冲层替代  $AlN$ ，所获得的 P 型  $GaN$  载流子浓度可达  $3 \times 10^{18} cm^{-3}$ 。而且在晶体质量及 P 型控制上，用  $GaN$  作缓冲层均优于  $AlN$  缓冲层。利用这些 P 型  $GaN$  薄膜，已经成功地制作了蓝色发光二极管，波长为  $430nm$ ，正向电流为  $20mA$ ，电压仅为  $4V$ ，外量子效率为  $0.18\%$ 。

另一方面，III-V 族化合物半导体( $In_xGa_{1-x}Al_yN$ )，它的带隙随组分的不同而在  $2-6.2eV$

之间可调，并可以允许生长双异质结构。在这个材料体系中，InGaN 可以用来作为蓝光发射的激活层，因为它的带隙为  $2\text{--}3.4\text{eV}$ 。如果使用 InGaN 作为双异质结构的激活层，那么 P-GaN/N-InGaN/N-GaN 双异质结构对于制作蓝光器件是可行的。

日本 Shuji Nakamura 于 1993 年报道了 P-GaN/N-InGaN/N-GaN 双异质结构蓝光二极管<sup>[15]</sup>。它的 P 区和 N 区分别掺 Mg 和 Si，并经过低能电子束辐照处理以获得高载流子浓度的 P 型区。图 6 是器件的结构简图。它的发光波长为  $440\text{nm}$ ，正向电流  $20\text{mA}$ ，输出功率为  $125\mu\text{W}$ ，外量子效率为  $0.22\%$ 。

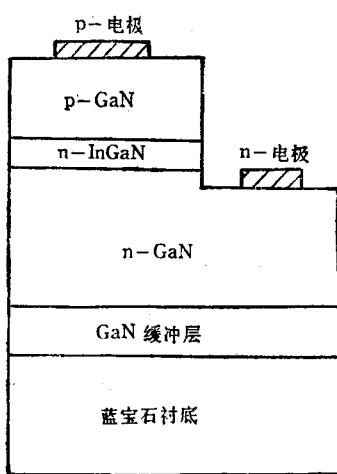


图 6 P-GaN/N-InGaN/N-GaN 双异质结构蓝光二极管结构简图<sup>[15]</sup>

(In, Ga, Al)N 材料系统中的另一种材料  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，它的带隙为  $3.4\text{--}6.2\text{eV}$ ，也适合制作可见光器件。1991 年日本名古屋大学 Isamu Akasaki 报道了一种 AlGaN 和 GaN 的双异质结构发光二极管。这种结构由掺 Si 的 N-AlGaN、不掺杂 N-GaN 和掺 Mg 的 P-AlGaN 构成。这种 LED 可以在室温下工作，发光峰值波长在  $480\text{nm}$ 。在偏压  $4\text{--}5\text{V}$ 、电流  $20\text{mA}$  激发下可以发射蓝光，其外量子效率达到  $8.8\%$ 。

如上所述，目前采用 III-V 族 GaN 系列材料已经实现了蓝色发光，但尚未见到关于激

光的报道。

### 2.3 I—III—VI<sub>2</sub> 型半导体

$\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$  等 I—III—VI<sub>2</sub> 族黄铜矿半导体可以用来制作蓝色发光二极管和激光二极管，因为它们的室温带隙分别为  $3.5\text{eV}$  和  $2.67\text{eV}$ 。另外利用外延生长技术，具有五元  $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_{y}\text{Se}_{1-y})_2$  激活层和  $\text{CuAl}(\text{S}_{y}\text{Se}_{1-y})_2$  覆盖层的双异质结构可以生长在晶格匹配的 GaP 衬底上。

目前还未见到 I—III—VI<sub>2</sub> 族  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$  等材料制作的发光器件的报道。近年来只在晶体生长、电学性质及光学性质方面有一些研究报道。日本 S. Chichibu 等人在  $\text{CuAlSe}_2$  晶体上开展了一些研究工作<sup>[16,17]</sup>。

众所周知，生长荧光特性如所谓带边荧光好的高质量  $\text{CuAlVI}_2$  族化合物比较困难。有文献报道在  $\text{CuAlS}_2$  晶体中观察到激子发射，而且在掺 Zn 的  $\text{CuAlS}_2$  晶体中发现了紫、蓝和绿色光荧光发射。 $\text{CuAlSe}_2$  和  $\text{CuAlS}_2$  有类似的结构，因此可以期望在  $\text{CuAlSe}_2$  晶体中发现近带边荧光。

1991 年 Chichibu 报道了用碘化学输运生长  $\text{CuAlSe}_2$ ，并研究了不掺杂以及分别掺 Cd 和 Zn 的  $\text{CuAlSe}_2$  单晶的电阻率、载流子浓度及光荧光性质。1993 年又报道用 LP-MOCVD 外延生长掺 Zn 的  $\text{CuAlSe}_2$ 。生长源为 CpCu TEP, EDMAAl 和 DESe，掺杂源为 DMZn，生长温度为  $600^\circ\text{C}$ ，压力为  $4 \times 10^4\text{Pa}$ ，观察到 PL 峰的最短发射波长为  $2.51\text{eV}$ 。根据掺杂研究的结果认为  $2.51\text{eV}$  发光峰与杂质 Zn 有关。进一步的研究认为该峰来源于施主和某种未知受主的复合。这种受主可能是  $\text{Zn}_{\text{Al}}$  或  $\text{Zn}_{\text{Cu}}-\text{V}_{\text{Al}}$ 。另外 PL 峰强度还与  $\text{CuAlSe}_2$  晶体组分有关，富 Ga 外延层的 PL 峰强度较高。

关于 I—III—VI<sub>2</sub> 族化合物的研究还不很多。

### 2.4 IV—IV 族化合物 SiC

SiC 是一种 IV—IV 族化合物半导体。在 50 年代就已经发现电流注入 SiC 可以发光。SiC 带隙较宽 ( $>2.2\text{eV}$ )，P 型和 N 型 SiC 都

很容易制备,因此 SiC 在短波长发光器件和高温电子器件上均有很好的应用前景。

V 族的 N 和 III 族 Al 可以作为 SiC 晶体的 N 型和 P 型掺杂剂。N 型 SiC 单晶中载流子浓度一般可以控制在  $2 \times 10^{17}$ — $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。用掺 Al 的 SiC 粉末生长的 P 型单晶,载流子浓度为  $1 \times 10^{15}$ — $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[18]</sup>。

制作发光二极管一般有两种结构,即 P/N/N-衬底和 N/P/P-衬底。但对于 SiC LED 来说,一般使用 P 型衬底。因为 P 型 SiC 层中光吸收要比在 N 型中大得多。文献报道的 SiC LED,在工作电流为 20mA 时,发光强度超过 6mcd。N 型和 P 型 SiC 的电极接触分别使用 Ni/Au 和 Al/Ti。发光的峰值波长在 470nm 左右。SiC LED 发光的主要机制是 N 区内的 D-A 对复合发光。

目前已有关于 SiC 蓝光发光二极管,但尚未见到关于 SiC 激光二极管的报道。

### 3 上转换泵浦发射蓝绿激光

在固体材料中掺入稀土离子,用半导体激光器或其他光源泵浦,直接利用稀土离子的能量跃迁而产生蓝绿激光。此种方法基于上转换效应,亦即激射光波长小于泵浦光波长。

例如,将掺 Nd<sup>3+</sup> 的 LaF<sub>3</sub>,冷却至 20K,用 100mW, 790nm 和 300mW, 591.2nm 双光束激发,可获得 12mW, 380nm 的连续激光输出,转换效率为 3%。

另一个主要进展是在 LiYF<sub>4</sub> 光纤中掺入 Er<sup>3+</sup>。据报道用 300mW, 800nm 激光泵浦,可以得到室温连续激光输出,波长 546nm, 功率为 15mW<sup>[19]</sup>。

在 ZBLAN 或 ZBLANP 氟化物光纤中掺入稀土离子,利用上转换发射激光也是一种很有前途的方法<sup>[20]</sup>。把不同比例的 ZrF<sub>4</sub>, BaF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> 和 NaF<sub>3</sub> 熔融制成光纤。整个光纤由一个掺入稀土离子的 ZBLAN 光纤芯和外层 ZBLAN 光纤包覆层组成。掺入的稀土离子浓度一般为几千 ppm。目前通过掺入不同种类

表 1 在 ZBLAN 光纤中掺入的稀土离子及其相应的激光波长

离 子	波 长 (nm)						
Er <sup>3+</sup>	548	650	800	2750			
Ho <sup>3+</sup>	550	640	750	890	1200	2000	2900
Pr <sup>3+</sup>	491	520	605	635	715		
Tm <sup>3+</sup>	450	1480					

稀土离子,已经可以在室温下获得各个波长的激光发射,从可见到红外区域。表 1 列举了 ZBLAN 或 ZBLANP 光纤中掺入不同种类的稀土离子及对应的激光波长。

从表 1 中可以看出,掺入稀土离子发光的另一个特点是掺入一种稀土离子可以产生多个波长的激光发射。利用这个特点有希望制成可调谐的激光器来替代染料激光器。

### 4 结束语

本文结合目前国际上研究蓝绿激光器的进展,介绍了实现蓝绿激光输出的几个主要方法。目前利用非线性光学晶体倍频的方法已经可以获得实用水平的蓝绿激光输出。随着光学晶体质量的提高,加以合适的结构,这种倍频方法有很好的应用前景;应用宽带隙半导体材料制作蓝绿激光器,目前除 ZnSe 系列材料已经实现室温工作外,其他如 GaN, SiC 等虽然还没有制作成功激光器,但它仍是极有前景的材料体系;采用在 ZBLAN 光纤中掺入稀土离子,也已经实现室温连续工作。综上所述,研制蓝绿激光器采用非线性光学晶体倍频、宽禁带半导体材料和掺杂稀土发光是三种主要方法。

### 参 考 文 献

- [1] M. Oka et al, CLEO'90, CWCS, 5(1990), 232.
- [2] W. J. Kozlovsky et al., *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990), 2291.
- [3] J. Walko, *Photonics Spectra*, No. 9 (1993), 24.
- [4] Y. Tanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, No. 10(1992), 1029.
- [5] M. A. Hasse et al, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 448.
- [6] K. Akimoto et al, *Jpn J. Appl. Phys.*, **28**(1989), L531.

- [7] I. Suemune et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L2195.
- [8] A. Taike et al, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 1989.
- [9] M. A. Hasse et al, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 1272.
- [10] 王迅、王杰、朱自强,物理**22**(1993),187.
- [11] H. Okuyama et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), L1620.
- [12] M. A. Hasse et al, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 2315.
- [13] H. Amano et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), L2112.
- [14] S. Nakamura et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), L1708.
- [15] S. Nakamura et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), L8.
- [16] S. ChiChibu, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 1648.
- [17] S. Chichibu, *J. Crystal Growth*, **126**(1993), 635.
- [18] K. Koga et al, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **23**(1991), 127.
- [19] T. J. Whitley et al, *Electronics Lett.*, **27**(1991), 1785.
- [20] L. Wetenkamp et al, *J. Non-Crystalline Solids*, **140**(1992), 35.

## 固体<sup>3</sup>He中的核磁有序和固体<sup>4</sup>He中的超流动态<sup>1)</sup>

曹烈兆

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

**摘要** 固体<sup>3</sup>He在1mK附近发生核磁有序,本文介绍了它的磁相图、物理性质和理论模型。固体<sup>4</sup>He中有可能存在像液体<sup>3</sup>He和液体<sup>4</sup>He中出现的超流动态,对理论预言和实验上的探索进行了评述。

**关键词** 量子晶体,核磁有序,超流动态

**Abstract** Solid<sup>3</sup>He undergoes a nuclear magnetic ordering around 1mK. Its magnetic phase diagram, physical properties and theoretical models are discussed in this paper. A superfluid-like state might exist in the solid<sup>4</sup>He (this is called a supersolid state) as in liquid<sup>3</sup>He and liquid<sup>4</sup>He. The theoretical predictions and experimental Researches are reviewed.

**Key words** quantum crystals, nuclear magnetic ordering, supersolid state

氦原子是一个特别简单的体系。由于它们的相互作用势的吸引部分很弱,到低温下,量子力学的零点运动能量将起很大作用,使得氦在一个大气压下直至绝对零度也不固化。只有在高压下,减小每个原子可移动的空间才能使其固化。<sup>4</sup>He在2.5MPa变成固氦。<sup>3</sup>He由于质量更小,在3.4MPa才变成固体(图1)。液体<sup>4</sup>He在2.17K发生玻色-爱因斯坦凝聚,从正常液体变成超流体。液体<sup>3</sup>He在3mK以下变成超流体。图1画出了相变曲线。所谓超流体,简单地说就是它们可以无阻地通过极细的毛细管或窄缝。这时粘滞系数实际上等于零。超流氦还有很多与普通液体不同的特性,有兴趣者

可看有关专著<sup>[1]</sup>。

固体<sup>4</sup>He和<sup>3</sup>He也有很多有趣的现象,通常称它们为量子固体,它们的特性是量子力学的直接结果。固体<sup>3</sup>He中的核磁有序和固体<sup>4</sup>He中的超流动态是目前国际上的两个热门课题。

### 1 固体<sup>3</sup>He的核磁有序

<sup>3</sup>He固体有三种结构。从3.4MPa的熔化曲线向上,分别为体心立方(bcc)、六角密堆

1) 1994年4月15日收到初稿。