

# NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>晶体中Nd<sup>3+</sup>的4F<sub>3/2</sub>受激态上 粒子数对荧光寿命的影响

何慧娟 陆国贤

(中国科学院上海光机所)

## 提 要

研究了室温下NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>晶体中Nd<sup>3+</sup>的4F<sub>3/2</sub>态的荧光寿命。观察到高泵浦强度下影响光学增益的荧光双指数衰减曲线。从能量传递过程进行理论分析。简单描述了脉冲若丹明6G激光器选择泵浦的 $\tau$ 计。

## 一、引 言

NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>材料的特点在于其Nd<sup>3+</sup>掺杂浓度比YAG中高30倍而荧光猝灭远弱于YAG。在YAG,当浓度从 $1.4 \times 10^{20}$ 厘米<sup>-3</sup>上升到 $4 \times 10^{21}$ 厘米<sup>-3</sup>时,可推算出荧光寿命从240微秒下降到7微秒。但在NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>晶体中Nd离子浓度是 $4 \times 10^{21}$ 厘米<sup>-3</sup>时,荧光寿命仍有120微秒。此外由于其浓度高30倍,单位长度上的吸收系数也可大30倍,吸收深度只有70微米(在 $\lambda=0.58$ 微米的吸收峰处),很小的材料具有高的增益,因而NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>晶体确实是一种固体激光器小型化的好材料。

在研究晶体的荧光特性方面,A. A. Каминский等曾观察到CaF<sub>2</sub>中Nd<sup>3+</sup>的4F<sub>3/2</sub>态荧光寿命的双指数现象<sup>[1]</sup>,他们把荧光光谱和电子顺磁共振谱对比后,认为这是由于Nd<sup>3+</sup>离子位于两种不同晶格场(四角和斜方)的原因。M. Blätte<sup>[2]</sup>也提到这种双指数现象。

我们研究了NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>晶体中Nd<sup>3+</sup>的

4F<sub>3/2</sub>态的荧光特性,当泵浦强度很低时,荧光寿命 $\approx 120$ 微秒,根据长春应化所测量的红外吸收光谱(见图1),在2800~3700厘米<sup>-1</sup>之间有较高的透过率,没有观察到O—H和P—O—H键,此结果与[5]报导一致。当泵浦强度增强时,看到了双指数衰减现象,从能量传递过程分析了产生的原因,导出双指数衰减表示式,并计算了NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>晶体中交叉弛豫跃迁几率比 $C$ ,从而简化了表示式,该式与实验曲线在10%精度内相符。从实验曲线得出不同泵浦强度 $\frac{N_{30}}{N_0}$ 时的复合弛豫跃迁几率比 $R$ ,利用实验曲线的指数率得出不同泵浦强度下荧光寿命缩短的变化曲线。

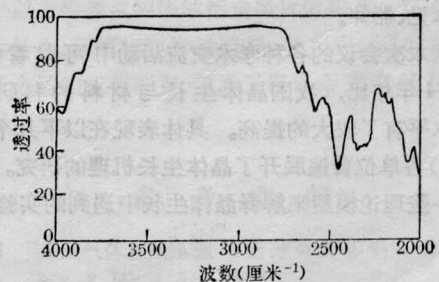


图1 NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>晶片的红外吸收光谱

收稿日期: 1979年4月24日。

因而可认为荧光的双指数衰减现象是由正比于激发态上粒子数的复合弛豫产生的。并可推理出：这类高浓度晶体作为连续激光器的工作物质，其泵浦强度应限制在 10% 以下。

## 二、能量传递

NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 晶体是一种高浓度材料，当泵浦到 Nd<sup>3+</sup> 的 4F<sub>3/2</sub> 能级上的粒子数相当高时，荧光寿命显著下降，荧光衰减曲线出现双指数现象。

我们着重分析了交叉弛豫和激发态上离子间的复合弛豫。NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 晶体 300K 的能级结构<sup>[3]</sup> 不满足条件  $E_{\max}(4F_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}) < E_{\min}(4I_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2})$ ，因而为交叉弛豫提供了条件。同样  $E(4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}) \approx E(4F_{3/2} \rightarrow 2G_{9/2})$ ，处于 4F<sub>3/2</sub> 态上的一个激发态离子发出 1.051 微米的辐射，被另一个相邻激发态离子吸收，产生一个 2G<sub>9/2</sub> 态上的激发离子，这个激发离子无辐射跃迁到 4F<sub>3/2</sub>，结果是 4F<sub>3/2</sub> 态上损失了一个激发态离子。这种过程随激发态上离子数的增长而加快，使荧光衰减过程的起始部分快于曲线的后部，因而出现双指数衰减现象。

交叉弛豫出现在 4I<sub>9/2</sub> → 4I<sub>15/2</sub> 和 4F<sub>3/2</sub> → 4I<sub>15/2</sub> 能级对之间

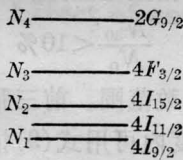


图 2 能级示意图

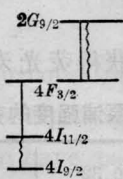


图 3 交叉弛豫示意图

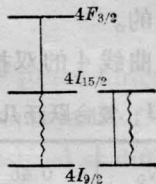


图 4 复合弛豫示意图

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{C}{N_0\tau} N_3 N_1 \quad (1)$$

其中  $\omega_{CR} = C\omega_0$ 。

复合弛豫出现在 4F<sub>3/2</sub> → 2G<sub>9/2</sub> 能级之间

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{R}{N_0\tau} N_3^2 \quad (2)$$

其中  $\omega_R = R\omega_0$ 。

自发辐射跃迁产生 N<sub>3</sub> 上粒子数的变化

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{1}{\tau} N_3 \quad (3)$$

集合式(1)、(2)、(3)得到 4F<sub>3/2</sub> 态上总的粒子数变化方程

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{1}{\tau} N_3 - \frac{C}{N_0\tau} N_3 N_1 - \frac{R}{N_0\tau} N_3^2 \quad (4)$$

其中 N<sub>1</sub>、N<sub>3</sub> 分别是 4I<sub>9/2</sub> 和 4F<sub>3/2</sub> 态上的粒子数。

$\tau$  是泵浦强度较低时不出现双指数衰减时的荧光寿命；

$R = \omega_R/\omega_0$  是复合弛豫跃迁几率与自发辐射跃迁几率之比；

$C = \omega_{CR}/\omega_0$  是交叉弛豫跃迁几率与自发辐射跃迁几率之比；

N<sub>0</sub> 是晶体中 Nd<sup>3+</sup> 离子浓度。

式(4)的解

$$N_3 = \frac{N_{30}}{\left\{ \left[ 1 + \frac{(R-C)N_{30}}{(1+C)N_0} \right] e^{\frac{(1+C)t}{\tau}} - \frac{(R-C)N_{30}}{(1+C)N_0} \right\}} \quad (5)$$

其中 N<sub>3</sub> 是 4F<sub>3/2</sub> 态上的粒子数；

N<sub>30</sub> 是一个激光脉冲光泵后 4F<sub>3/2</sub> 态上的起始粒子数；

$\frac{N_{30}}{N_0}$  是泵浦强度。

根据 Forster 近场电偶极子相互作用可以估算交叉弛豫跃迁几率比 C

$$W_{CR} = \frac{2\pi\gamma\sigma_2 N_0^2}{3\left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^4} \omega_0^{[4]} \quad (6)$$

其中  $\gamma = \left[ 1 + \left( \frac{\delta\nu}{\Delta\nu} \right)^2 \right]^{-1}$

是产生交叉弛豫的两对能级间的重迭系数。

$\Delta\nu$  是线宽,  $\delta\nu$  是二对跃迁线之间的频率差;

$\sigma_2$  是  $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  的吸收截面;

$N_0$  是钕离子浓度;

$n$  是晶体折射率;

$\lambda$  是二个跃迁线的平均波长;

$\omega_0$  是自发辐射跃迁几率。

根据  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  晶体的能级结构可得到

$$\omega_{CR} = 6 \times 10^{-45} N_0^2 \omega_0 \quad (7)$$

$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  晶体中钕离子浓度  $N_0 = 3.96 \times 10^{21}$  厘米<sup>-3</sup>, 因而

$$\omega_{CR} = 0.1\omega_0 \quad (8)$$

即式(5)中  $C = 0.1$ 。可认为  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  中交叉弛豫引起的荧光猝灭是弱的。从而式(5)简化为

$$N_3 = \frac{N_{30}}{\left[ \left( 1 + R \frac{N_{30}}{N_0} \right) e^{\frac{l}{\tau}} - R \frac{N_{30}}{N_0} \right]} \quad (9)$$

### 三、实验研究

采用脉冲激光选择泵浦的荧光  $\tau$  计观察  $4F_{3/2}$  态荧光寿命随泵浦强度的变化。实验装置示于图5。脉冲泵浦源是直管氙灯泵浦的若丹明 6G 染料激光器, 其输出波长用色散棱镜调谐在和  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  吸收峰相匹配的 5810 埃, 半强度全宽 1 微秒, 输出能量几个毫焦耳, 泵浦光经焦距 10 厘米的透镜聚在晶体上, 调整光斑尺寸以获得适当泵浦强度。采用横向接收, 用 GDB-28 光电倍增管检测, 示波器记录。光电倍增管前面必须加 30 分贝的 5810 埃滤光片, 调整 GDB-28 的工作电压, 保证荧光衰减曲线不失真, 测量精度优于 10%。

当泵浦脉冲宽度  $\ll$  荧光寿命时, 光泵强度

$$\frac{N_{30}}{N_0} = \frac{4E}{\pi N_0 h\nu_P d^2 l} \quad (10)$$

$E$  是光泵脉冲能量;

$h\nu_P$  是泵浦光一个量子的能量;

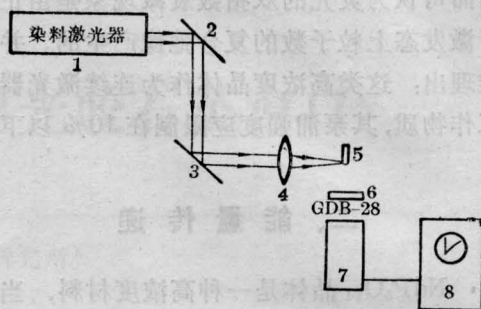


图5 脉冲激光泵光的  $\tau$  计简图

1—染料激光器; 2、3—5810 埃 45° 全反镜; 4—焦距 100 毫米的聚焦透镜; 5— $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  晶体; 6—滤 5810 埃的滤光片; 7—光电倍增管; 8—示波器

$d$  是晶体上泵浦光斑直径, 现  $d = 125$  微米;

$l$  是  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  晶体对  $\lambda = 5810$  埃激光的有效吸收深度, 现  $l \approx 70$  微米。

在泵浦光路中插入不同透过率的衰减片以得到不同泵浦强度。

图6是七种不同泵浦强度下的荧光衰减曲线。图6中的每张照片分别相当于

$$\frac{N_{30}}{N_0} = 0.45, 0.32, 0.25, 0.15, 0.10, 0.07, 0.045.$$

从图中看出当

$$\frac{N_{30}}{N_0} = 10 \sim 15\%$$

时已处于弱双指数范围, 当

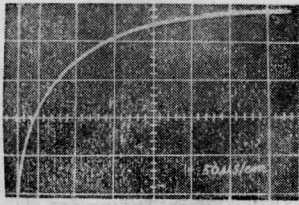
$$\frac{N_{30}}{N_0} < 10\%$$

后处在纯单指数范围。前三张的起始双曲部分在 10% 精度内可用式(9)描述。由此可得到  $R$  值, 见表1。可以认为在泵浦强度超过 10% 时出现的双指数衰减是由上述复合弛豫引起的。

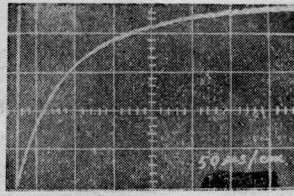
从曲线4的双指数率获得荧光寿命值,

表1 复合跃迁几率比随泵浦强度的变化

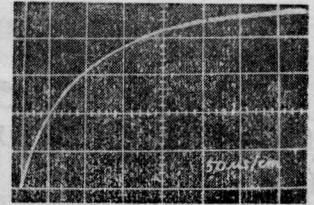
$N_{30}/N_0$	0.45	0.32	0.25
$R$	5.3	3.4	2.5



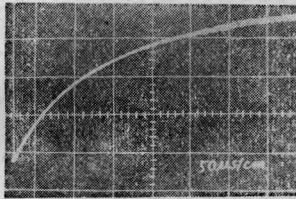
$$\frac{N_{30}}{N_0} = 0.45$$



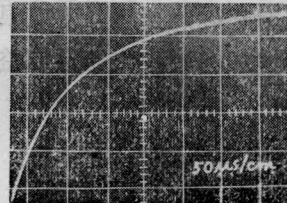
$$\frac{N_{30}}{N_0} = 0.32$$



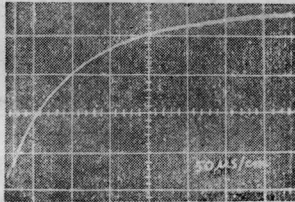
$$\frac{N_{30}}{N_0} = 0.25$$



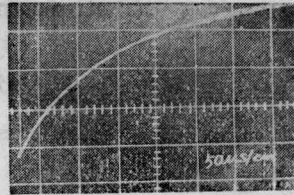
$$\frac{N_{30}}{N_0} = 0.15$$



$$\frac{N_{30}}{N_0} = 0.10$$



$$\frac{N_{30}}{N_0} = 0.07$$



$$\frac{N_{30}}{N_0} = 0.045$$

图 6  $4F_{3,2}$  态的荧光寿命曲线,  $\frac{N_{30}}{N_0}$  表示泵浦强度

图 7 是  $\ln \frac{N_{30}}{N_3}$  随  $\tau$  的变化曲线, 图 7 是荧

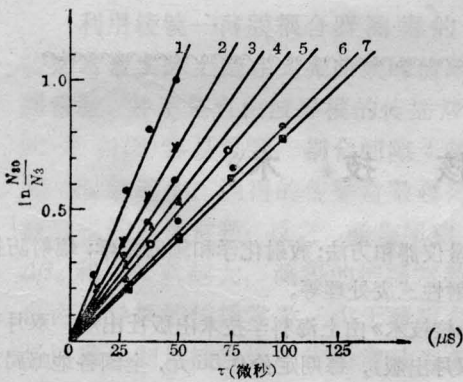


图 7  $\ln \frac{N_{30}}{N_3} \sim \tau$  的变化曲线

$$1 - \frac{N_{30}}{N_0} = 0.45; \quad 2 - \frac{N_{30}}{N_0} = 0.32; \quad 3 - \frac{N_{30}}{N_0} = 0.25;$$

$$4 - \frac{N_{30}}{N_0} = 0.15; \quad 5 - \frac{N_{30}}{N_0} = 0.10;$$

$$6 - \frac{N_{30}}{N_0} = 0.07; \quad 7 - \frac{N_{30}}{N_0} = 0.045$$

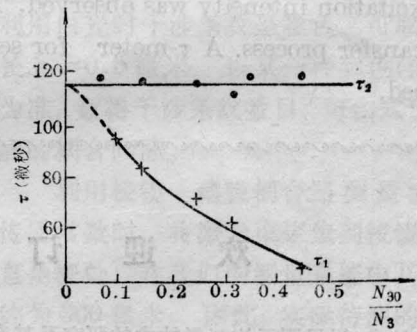


图 8  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  晶体荧光寿命  
随泵浦强度的变化

$\tau_1$ —强烈依赖于泵浦强度之寿命

$\tau_2$ —泵浦强度很弱时的寿命

光寿命随泵浦强度的变化,  $\tau_1$  是由复合弛豫缩短的寿命,  $\tau_2$  是上能级粒子数下降到相当于低泵浦强度时的荧光寿命。从图 8 看出, 只在泵浦强度低于 10% 时荧光寿命的缩短才被消除。

## 四、结 论

(1) 用复合弛豫解释这种双指数现象是满意的。

(2) 在高浓度材料中测量荧光寿命应注意泵浦强度, 不然易造成测量错误。

(3) 在连续光泵运转时泵浦强度应限制在  $10\% N_0$  以下, 超过  $10\% N_0$  时光学增益不会提高, 器件效率将显著下降。

## 参 考 文 献

- [1] A. A. Каминский, Л. С. Корниенкоидр.,; *ЖЭТФ*, 1965, **48**, 1262.
- [2] M. Blätte, H. G. Danielmeyer, *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **21**, 275.
- [3] S. Singh, D. C. Miller, J. R. Potopowicz, L. K. Shick; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, No. 3, 1191.
- [4] *Lasers. A series of advances*, V4, Edited by Ap-  
lert K. Levine, AN Fhang J. Demaria, 1976.
- [5] B. C. Tofield, H. P. Weber, T. C. Damer; *Mat.  
Res. Bull.*, 1974, **9**, 435.

## Effect of population of $4F_{3/2}$ excited state $Nd^{3+}$ on fluorescence lifetime in $NdP_5O_{14}$ crystals

He Huijuan Lu Guoxian

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

### Abstract

Fluorescence lifetime of  $Nd^{3+}4F_{3/2}$  state in  $NdP_5O_{14}$  crystals at room temperature was investigated. Fluorescence two-exponential decay which limits the optical gain of  $NdP_5O_{14}$  at high excitation intensity was observed. The phenomenon is analyzed theoretically with energy transfer process. A  $\tau$ -meter for selected pumping of a pulsed rh-6G laser is briefly described.

## 欢 迎 订 阅 《核 技 术》

《核技术》报导原子核科学技术的研究及其在各个领域中应用的成果, 介绍国内外最新学术动态, 举办核科学技术方面的知识讲座, 刊登国内外各类产品广告, 在国内外公开发行。读者对象为从事原子核科学技术研究与应用的科技工作者、大专院校师生、干部及对此感兴趣的广大读者。

主要内容: 核物理方法的研究与应用; 同位素和射线在各工业部门、医学卫生、农业、生物、地质地理、石油、水产、水利及各种科学研究领域中的应用;

核测量仪器和方法; 放射化学和辐射化学; 辐射防护和放射性三废处理等。

《核技术》由上海科学技术出版社出版, 双月刊(逢双月出版), 每期定价 0.56 元, 全国各地邮局均可订阅(刊号 4-243)。凡脱期未订到者可直接与编辑部联系(地址: 上海市 8204 信箱《核技术》编辑部, 邮政编码 201849)。

《核技术》编辑部

一九七九年十二月九日