

LNP 晶体中 Nd^{3+} 离子的电偶极跃迁强度

吴光照 张秀荣

(中国科学院上海光机所)

摘要: 本文给出了强度参量 Ω_i 和跃迁几率等数据。

The electric dipole transition intensity of the Nd^{3+} ions in LNP crystals

Wu Guangzhao Zhang Xiurong

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

Abstract: The transition intensity parameters Ω_i and the transition probabilities of the Nd^{3+} ions in LNP crystals have been calculated.

LNP(四磷酸铈锂)晶体是一种很有希望的微小型激光晶体。自 1974 年以来,人们已经对 LNP 晶体的生长、各种性能做了一些研究。本文给出的是此种晶体中 Nd^{3+} 离子的跃迁特性,顺便讨论几个有关的问题。

一、强度参量和辐射跃迁几率

Nd^{3+} ($4f^3$ 组态) 在晶场微扰下产生电偶极跃迁的强度可用三参量的 Judd 公式计算^[1]:

$$S_{JJ'} = \sum_i \Omega_i |\langle \psi_J \| U^{(i)} \| \psi_{J'} \rangle|^2, \quad (1)$$

式中 $S_{JJ'}$ 为跃迁强度(或谱线强度); $\langle \psi_J \| U^{(i)} \| \psi_{J'} \rangle$ 为两个 J —簇态之间的跃迁矩阵元(即约化矩阵元或“两竖矩阵元”); $\Omega_{i=2,4,6}$ 为强度参量。

(1) 式中的矩阵元是可计算的,因而 Ω_i 能从实验吸收谱上首先拟合出来。详细的步骤请参阅文献[2]。我们用 SP-700 分光光度计测量了 $10^4 \sim 3 \times 10^4$ 厘米⁻¹ 波段的吸收谱(见图 1), 将公式(1)拟合到 Nd^{3+} 的九个

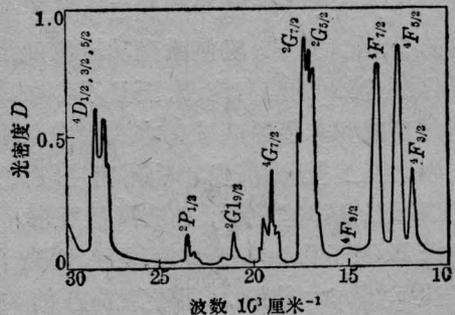


图 1 LNP 吸收谱(样品厚度 0.2 毫米, Nd^{3+} 浓度 4.37×10^{21} /厘米³)

吸收带,得到了最佳 Ω_i 参量:

$$\Omega_2 = 2.0 \times 10^{-20} \text{ 厘米}^2,$$

$$\Omega_4 = 4.3 \times 10^{-20} \text{ 厘米}^2,$$

$$\Omega_6 = 5.9 \times 10^{-20} \text{ 厘米}^2,$$

在 LNP 中, Nd^{3+} 基项 $4I_{9/2}$ 分裂总共只有 326 厘米⁻¹^[3], 所以,用三参量公式计算不会造成系统误差。

有了 Ω_i 参量值, 荧光分支比 $\beta_{J'}$ 和辐射寿命 τ_r 都可算出。Yamada^[3] 测量过

收稿日期: 1979 年 11 月 19 日。

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ 两个荧光带的分支比; Hong^[4] 报导了 ${}^4F_{3/2}$ 态的“零浓度寿命”, 完整的分支比数据和辐射寿命的数据并没有报导。

表 1 是我们对辐射跃迁几率及荧光分支比的计算结果。从这些几率之和得到辐射寿命为 320 微秒, 与文献[4]的实测“零浓度寿命”一致。说明 Nd^{3+} 完全取代稀土格位后, 辐射寿命不变^[8]。

表 1 辐射跃迁几率和荧光分支比的计算值

荧光跃迁 $J \rightarrow J'$	波长 (微米)	强度 $S_{JJ'}$ 10^{-20} 厘米 ²	几率 $A_{JJ'}$ 秒 ⁻¹	分支比 $\beta_{J'}$
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	~0.875	1.32	1260	0.4
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	~1.055	3.00	1520	0.48
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	~1.35	1.26	363	0.12
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	~1.9	0.10	9	<0.003

二、激发态吸收几率

当亚稳态被占据时, 辐射的吸收可能从这个亚稳态上发生, 叫做激发态吸收。激光器中实际存在的光场计有: 荧光, 它们的波长是 0.875 微米、1.055 微米和 1.35 微米; 激光, 它们的波长是 1.047 微米; 以及泵浦光。做腔内倍频时, 还有 0.524 微米的二次谐波场。因此, 可能被吸收的辐射就只有这些波长。

始于 ${}^4F_{3/2}$ 态的激发态吸收是一种损耗, 它减少了反转粒子数。这种吸收在 YAG: Nd^{3+} 中已经有所考虑, 在高钕浓度的 LNP 晶体中其影响可能更为明显。定量地考虑这一问题是按以下步骤计算吸收跃迁几率 $A_{JJ''}$:

1) 将居间耦合本征函数 $|\psi_J\rangle$ 按 (S, L) 耦合图象中的基展开, 即

$$|\psi_J\rangle = \sum_{S,L} C(S, L) \cdot |SLJ\rangle, \quad (2)$$

2) 计算如下形式的矩阵元,

$$\langle S'L'J' \| U^{(t)} \| S'L''J'' \rangle = (-1)^{S'+t+J'+L''} \cdot [(2J'+1)(2J''+1)]^{1/2} \cdot \left\{ \begin{matrix} L'J'S' \\ J''L''t \end{matrix} \right\} \cdot \langle S'L' \| U^{(t)} \| S'L'' \rangle, \quad (3)$$

3) 将(3)式算出的矩阵元加起来, 然后平方;

4) 计算几率

$$A_{JJ''} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} \cdot \frac{n(n^2+2)^2}{9} \cdot S_{JJ''}, \quad (4)$$

表 2 的最后一列是我们算得的激发态吸收几率; 第一列和第二列指出相应的跃迁和波长; 所用的 $U^{(t)}$ 矩阵元(第三列)有的已被人算过, 可借用。而 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$ 的 $U^{(t)}$ 矩阵元没人算过, 我们用以下波函数^[5]算了这些矩阵元:

$$\begin{aligned} \langle {}^4F_{3/2} | &= \langle 0.0466^4 S | + \langle -0.9711^4 F | \\ &+ \langle 0.0564^2 P | + \langle -0.2192^2 D1 | \\ &+ \langle 0.0582^2 D2 |; \\ |{}^2F_{5/2}\rangle &= | -0.0465^4 D \rangle + | 0.0423^4 F \rangle \\ &+ | -0.0958^4 G \rangle + | 0.3900^2 D2 \rangle \\ &+ | 0.5482^2 F1 \rangle + | 0.7309^2 F2 \rangle; \end{aligned}$$

表 2 激发态吸收几率的计算值

(初态为 $\langle \psi_{J'} | = \langle {}^4F_{3/2} |$)

终态 $\psi_{J''}$	跃迁 波长 (微米)	$U^{(t)}$			跃迁 强度 (10^{-20} 厘米 ²)	跃迁 几率 (秒 ⁻¹)
		$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$		
${}^2K_{13/2}$ ${}^4G_{7/2,9/2}$	~1.35	0.127*	0.062*0*	0*	0.520	150
${}^2K_{15/2}$ ${}^2G_{11/2}$ ${}^2D_{3/2}$	~1.055	0*	0.019*0.027*	0.241	0.241	122
${}^4D_{7/2}$	0.524	0.0017*	0.1*	0*	0.430	1940
${}^2F_{5/2}$	~0.35	0.008	0.00040	0	0.018	270
${}^2F_{7/2}$	~0.34	0.001	0	0	0.002	33

注: $|\langle {}^4F_{3/2} \| U^{(t)} \| \psi_{J''} \rangle|^2$ 简写为 $U^{(t)}$, 单位为 10^{-20} 厘米²; 带“*”号者取自文献[7]。

$$\begin{aligned}
|{}^2F_{7/2}\rangle = & | -0.0942{}^4D\rangle + | -0.0409{}^4F\rangle \\
& + | 0.0641{}^4G\rangle + | -0.5239{}^2F_1\rangle \\
& + | -0.8398{}^2F_2\rangle + | 0.0702{}^2G_1\rangle \\
& + | 0.0248{}^2G_2\rangle.
\end{aligned}$$

表 2 中涉及的光谱项的次序和大概位置可在文献[6]中找到。

三、与电偶极跃迁强度有关的问题

简单讨论 LNP 中的几个问题,以说明这些数据用途。

LNP 晶体中 Nd^{3+} 荧光猝灭相当弱,主要是经过 ${}^4I_{15/2}$ 能级的交叉弛豫过程。我们已经给出了全部四个荧光带的分支比(见表 1)。其中 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的分支比小于 0.003,也就是说,很难用电偶极矩把 ${}^4F_{3/2}$ 和 ${}^4I_{15/2}$ 联系起来,经过 ${}^4I_{15/2}$ 能级的偶极-偶极交叉弛豫率不可能是大的。这是 LNP 弱猝灭的原因之一。

大家知道,高钕浓度微型激光晶体中还有一个现象,即 ${}^4F_{3/2}$ 态的荧光寿命随泵浦水平的增大而明显地减小。这个现象应从激发态吸收加以解释。确切地说,应从激发态的“复合弛豫过程”来解释。从表 2 看到,值得重视的跃迁发生在 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{1/2}$, ${}^4G_{7/2}$ 能级组之间,它们分别与 1.055 微米和 1.35 微米荧光相对应的跃迁共振。两个 Nd^{3+} 离子的这种共振过程造成 ${}^4F_{3/2}$ 态的有效猝灭,其速率与 ${}^4F_{3/2}$ 态上的粒子数成正比,因而与泵浦水平成正比。泵浦水平高(例如用其它激光器的激光泵浦),荧光寿命就会下降。引用 LNP 荧光寿命数据时要注意,不同的激发条

件可以测得不同的寿命。如果是设计 LNP 激光器,需采用强激发条件下的数据,大约是 100 微秒;如果是研究 LNP 的荧光猝灭机理,则应采用弱激发下的数据,大约 $\tau \approx 135$ 微秒(室温)。

LNP 的一个激光波长是 1.047 微米。激光运转时,由于激发态吸收而造成的那部分内耗,可用表 2 中 1.055 微米荧光带被吸收的几率,换算成吸收系数而做出定量的估计。

${}^2F_{5/2}$ 态是 Nd^{3+} 离子的一个更高的亚稳态。从这个能级会发出可见荧光。基态到这个态的吸收是无用吸收,而 ${}^4F_{3/2}$ 到这个态的吸收(光子能量约 28500 厘米^{-1})意味着 ${}^4F_{3/2}$ 态的退激发。所以,泵浦光中短于 3500 埃的紫外线特别有害。此外,做腔内倍频时,反方向的倍频光(0.524 微米)最好不再通过 LNP 的活性区,因为 0.524 微米感生的激发态吸收是很大的(见表 2),会使 LNP 的增益下降。

本工作所用的晶体由我所晶体生长小组提供,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] B. R. Judd; *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 750~761.
- [2] 吴光照;《发光与显示》, 1980, **4**, 31.
- [3] Tomoaki Yamada *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1975, **QE-11**, No. 7, 330.
- [4] H. Y-P. Hong; *Mat. Res. Bull.*, 1976, **11**, No. 5, 461.
- [5] K. Rajnak; *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, No. 3, 847.
- [6] W. T. Carnall *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, No. 10, 4430.
- [7] W. F. Krupke; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1971, **QE-7**, No. 4, 153.
- [8] F. Auzel; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1976, **QE-12**, No. 4, 258.