

用时分选位光谱技术研究高浓度 掺钕磷玻璃的能量转移和扩散

陈述春 裔关宏 戴凤妹 姜中宏
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文用激光选择激发时间分辨光谱技术,研究了高 Nd^{3+} 浓度的磷酸盐玻璃的浓度猝灭和离子间激发能量的扩散和转移。结果表明这种材料具有弱的浓度猝灭,猝灭速率与 X 成正比。激光选择激发时间分辨光谱表明在 $N_0=4.2 \times 10^{21} \text{cm}^{-2}$ 的 NP-1 玻璃中, Nd^{3+} 离子处于各种不同的局域配位场中,这些离子间通过偶极-偶极相互作用产生激发能量的转移和扩散。在 $77 \sim 150\text{K}$ 的温度范围内,转移过程涉及 $\delta=330 \text{cm}^{-1}$ 的热激活能量,并通过实验数据和理论的拟合估计了几种有关的能量转移参数的大小。

一、引 言

五磷酸钕晶体具有很弱的浓度猝灭特性。由于能掺入较高的浓度($N_0=3.9 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$)而不产生明显的荧光猝灭,使其具有低阈值和高增益的特点,成为理想的微型激光材料。对这种高浓度材料的猝灭机构、激发能量的转移和扩散,以及离子间相互作用的物理机制,不论在理论还是实验上,至今仍是不十分清楚的问题。

同时,对于具有不均匀增宽的玻璃激光材料来讲,直接涉及到在不同使用条件下激光系统的效率、能量利用率以及光谱烧孔及单频振荡等特性,因而研究它很有必要。

我们通过实验直接研究了 $80\text{P}_2\text{O}_5, x \text{Nd}_2\text{O}_3, (1-x)\text{La}_2\text{O}_3$ 玻璃系统的浓度猝灭规律。

二、理 论 根 据

在高浓度的情况下,有相当部分的施主离子处于受主离子的临界作用范围内,这时,施主离子间通过共振相互作用产生激发迁移,同时施主-受主之间通过偶极-偶极相互作用产生能量转移,在这种情况下,施主激发密度由下面扩散方程描写^[4]:

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = \frac{1}{\tau_0} n_s + D \nabla^2 n_s - \sum_i W_{sa}(R_i) n_s, \quad (1)$$

这里, τ_0^{-1} 是施主的固有衰减速率, D 是施主激发的扩散系数, R_i 为某一施主-受主之间的距离, W_{sa} 为施主-受主相互作用强度。这个方程的通解已由 Yokada 和 Tanimoto^[4]给出:

$$n_s(t) = n_a(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a (C_{sa} t)^{1/2} \left(\frac{1+10.87z+15.5z^2}{1+8.743z} \right)^{3/4} \right], \quad (2)$$

其中, C_{sa} 为施主-受主相互作用常数,对于稀土离子间的电多极相互作用,通常有如下关

系:

$$W(R) = CR^{-z}, \quad (3)$$

这里 $W(R)$ 为相互作用强度或能量转移速率, R 为离子间的距离, 而 S 对偶极-偶极, 偶极-四极和四极-四极耦合分别为 6, 8 和 10。(3) 式中的 C 即定义相互作用常数。对施主-施主能量转移, 它可写为 C_{ss} 。式(2)中的参数 $z = DC_{sa}^{-1/3} t^{2/3}$, N_a , N_s 分别为受主和施主的密度, 扩散系数可由下式表达:

$$D = 3.4N_s^{4/3}C_{ss}, \quad (4)$$

当衰减初期, 或扩散不太重要时, $z \ll 1$, 式(2)变成 Inokuti 和 Hirayama 的公式^[5]

$$n_s(t) = n_s(0) \exp\left[-t/\tau_0 - \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a (C_{sa} t)^{1/2}\right], \quad (5)$$

此时衰减为非指数的。但对大的扩散系数, 则 $z \gg 1$, 衰减又变成指数的:

$$n_s(t) = n_s(0) \exp[-t/\tau_0 - t/\tau_0],$$

这时, 能量转移速率可表达为:

$$W_s = \tau_D^{-1} = 21.4N_a N_s C_{sa}^{1/4} C_{ss}^{3/4}, \quad (6)$$

而扩散长度通常由 $l = (6D\tau_0)^{1/2}$ 计算。

三、实验及数据分析

1. 样品 所研究的样品从 NP-1 到 NP-5 及作为参考的 NdP_5O_{14} , NdP_3O_9 和 $NdPO_4$ 晶体的成份列在表 1。其中也给出了不同材料中的 Nd 离子密度。可见, 所研究的玻璃与这些晶体在成份上的类似性。

表 1 所研究样品和几种磷酸盐晶体的成份和 Nd^{3+} 的浓度

Table 1 Composition and density of Nd^{3+} in our samples and same phosphate crystals

| 样 品 | P_2O_5 (mol%) | Nd_2O_3 (mol%) | La_2O_3 (mol%) | No ($\times 10^{21} \text{cm}^{-3}$) |
|---------------|--------------------|---------------------|---------------------|---|
| $NdPO_4$ | 50 | 50 | | 11.7 |
| NdP_3O_9 | 75 | 25 | | 5.8 |
| NdP_5O_{14} | 83 | 17 | | 3.9 |
| NP-1 | 80 | 20 | 0 | 4.2 |
| NP-2 | 80 | 16 | 4 | 3.4 |
| NP-3 | 80 | 12 | 8 | 2.5 |
| NP-4 | 80 | 8 | 12 | 1.7 |
| NP-5 | 80 | 4 | 16 | 0.8 |

2. 实验 实验温度为 77 K 和 300 K。常规荧光光谱用连续白炽灯和 $CuSO_4$ 滤光液做宽带激发源, 荧光通过 1 m 光栅单色光计用光电倍增管-放大器-记录仪系统测定。光栅 1 级光谱分辨小于 1 \AA 。

利用图 1 所示系统, 进行激光激发时间分辨光谱研究。其中, DL 为闪光灯泵浦可调谐若丹明 6G 染料激光器, 其激光脉宽 $\sim 0.5 \mu\text{s}$, 光谱宽度小于 1 \AA 。选择激发后的荧光信号用 Boxcar 取样积分器处理, 时间分辨 $0.5 \mu\text{s}$ 。

荧光寿命用 Boxcar 取样积分器或示波器在脉冲激发后, 于某一特定波长上, 通过观测荧光衰减曲线计算而得。光谱分辨小于 1 \AA 。

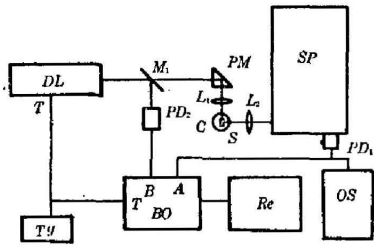


图 1 时间分辨、激光选位荧光光谱实验系统
Fig. 1 Experimental system of laser-selective excited time-resolved spectroscopy

3. 常规光谱和浓度猝灭 测定了不同浓度样品的吸收和荧光光谱。发现 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 跃迁的荧光存在着明显的角吸收, 因而使分支比随浓度的增加而减小。图 2 为修正后的常规荧光光谱。

取 Nd_2O_3 在玻璃中取代 La_2O_3 的份数为 x , 发现浓度猝灭速率 $1/\tau$ 对 x 有线性关系(如图 3 所示)。这与五磷酸铈 ($\text{NdP}_5\text{O}_{14}$) 晶体中的浓度猝灭规律一致。但荧光寿命却比 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 更短, 并随着 Nd^{3+} 浓度的增加而变短。这可能与样品中含有 OH 有关。

观察了不同浓度样品的荧光衰减曲线, 在较低浓度下, 曲线稍微偏离指数, 而在较高的浓度下则为纯指数的, 这可用快速扩散模型来解释。在这种情况下离子间通过有效共振能量转移而引起激发在空间上的快速扩散。这种过程本身并不损耗能量。当扩散足够快时, 每个离子处于激发态的几率相同。并且由于扩散比猝灭快得多, 因而荧光衰减变成纯指数的。

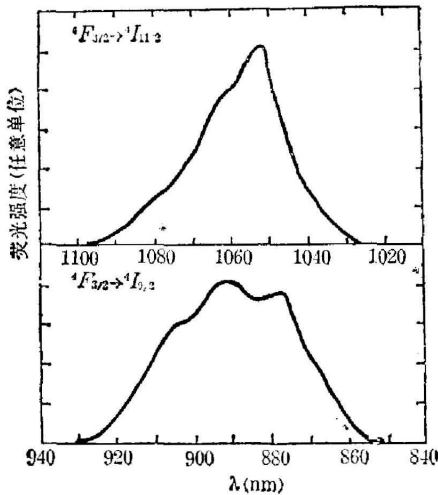


图 2 在宽带激发下, NP-5 样品的荧光光谱
Fig. 2 Fluorescent spectra of NP-5 sample under broad band excitation

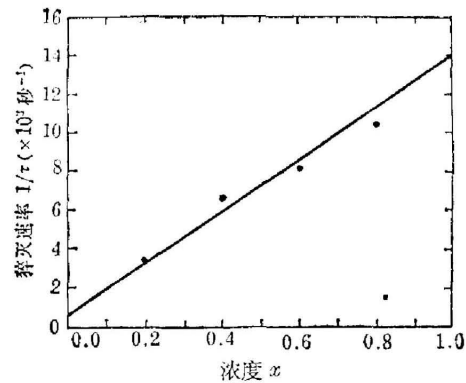


图 3 室温下在 $80\text{P}_2\text{O}_5, x\text{Nd}_2\text{O}_3, (1-x)\text{La}_2\text{O}_3$ 系统中荧光寿命和浓度猝灭速率时浓度的关系
Fig. 3 Dependence of fluorescent lifetime and quenching rate on the concentration in $80\text{P}_2\text{O}_5, x\text{Nd}_2\text{O}_3, (1-x)\text{La}_2\text{O}_3$ system at room temperature

4. 时间分辨选位光谱研究 对样品 NP-1 进行时间分辨选位光谱实验。如前所述, 样品的衰减可用快速扩散模型描写。

当以不同波长的激光对样品进行选择激发时, 观测到不同特征的荧光光谱。例如, 在图 4 中给出了在 77 K 用三种不同的激发波长得到的荧光光谱。可见它们具有不同格位的特征。

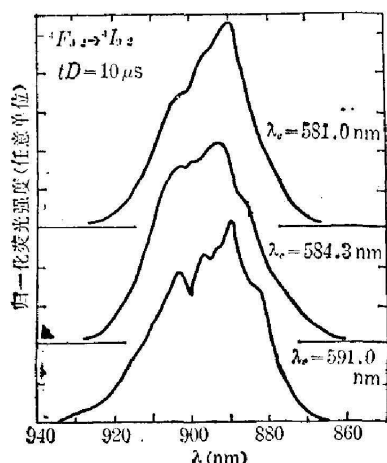


图4 对于三种不同的激光窄线激发, 77K, 在 $t_D=10\mu s$, NP-1 的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescent spectra of NP-1 sample for three different laser narrow lines excitation at 77 K

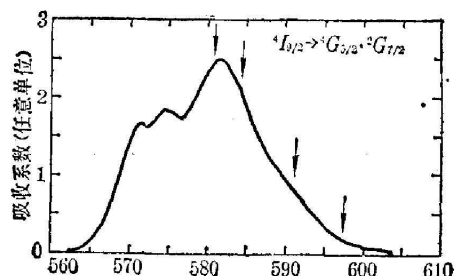


图5 NP-1 样品中 Nd^{3+} , $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$, $2G_{7/2}$ 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectrum of $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$, $2G_{7/2}$ transition of Nd^{3+} in NP-1 sample

当以波长 $\lambda_e=581.0\text{ nm}$ 的激光激发后, 随时间的发展, 荧光光谱的归一化荧光强度减小, 但没有看到荧光光谱随时间由一种格位的特征向另一种格位的特征谱的演变。这可能是当激发波长选在 $4G_{5/2}$ 、 $2G_{7/2}$ 吸收带的中心时, 激发了具有较高密度的主要格位, 相比之下受主格位的数目很少, 因而不能分辨出受主格位的荧光光谱。但是当用 $4G_{5/2}$ 、 $2G_{7/2}$ 吸收带的长波边缘激发时, 由于样品的吸收系数减小 (参见图 5) 和染料激光强度降低, (由调谐曲线决定的), 因而激发密度较低, 相比之下受主格位有相当的比例, 这样当脉冲激发后, 随着时间观测到了另一种格位的特征光谱的发展以 $\lambda_e=597.1\text{ nm}$ 的时间分辨光谱为例示于图 6。

同样, 当处于激发长波边缘时, 也观测到不同格位光谱随着温度的变化, 说明不同格位间的能量转移对温度是非常敏感的。

为了确定这种转移的性质, 必须在前述理论的基础上, 分析实验数据和转移速率对时间和温度的定量关系。为此在下面速率方程的基础上, 求解二格位在脉冲激发后的激发态占有几率对时间的关系:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1(t)}{dt} &= \omega_{p1} - n_1(t)/\tau_{01} - \omega_1 n_1(t) + \omega_2 n_2(t), \\ \frac{dn_2(t)}{dt} &= \omega_{p2} - n_2(t)/\tau_{02} + \omega_3 n_2(t) - \omega_2 n_2(t), \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $n_1(t)$ 和 $n_2(t)$ 分别为时间 t 时格位 1 和格位 2 的激发态粒子数密度; ω_1 和 ω_2 分别为格位 1 向格位 2 和格位 2 向格位 1 的激发转移速率。激发脉冲的宽度小于或等于系统的时间分辨, 可以认为在 $t>0$ 的所有时间上, 激发速率 ω_{p1} 和 ω_{p2} 为 0。这样, 假定二格位有同样

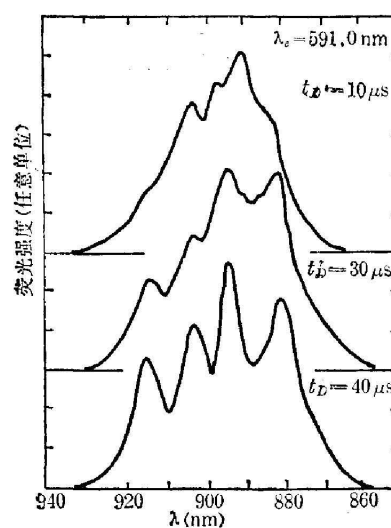


图6 77 K, 对 $\lambda_e=591\text{ nm}$ 激发, 在激光脉冲后不同的时间, NP-1 的荧光光谱
Fig. 6 Fluorescent spectra of NP-1 sample at different time t_D after laser pulse for $\lambda_e=591\text{ nm}$ at 77 K

的固有荧光衰减速率时, 求解上述速率方程, 可得到产生能量转移的二格位特征光谱的谱线积分强度之间的关系:

$$\frac{I_1(t)}{I_2(t)} = B_{12} \frac{\left[n_1(0) + \frac{\omega_2}{\omega_1} n_2(0) \right] e^{-(\omega_1+\omega_2)t} + \frac{\omega_2}{\omega_1} [n_1(0) + n_2(0)]}{\left[\frac{\omega_2}{\omega_1} n_2(0) - n_1(0) \right] e^{-(\omega_1+\omega_2)t} + n_1(0) + n_2(0)}, \quad (8)$$

其中, B_{12} 为二格位荧光的分支比, 在这里为一确定的常数。

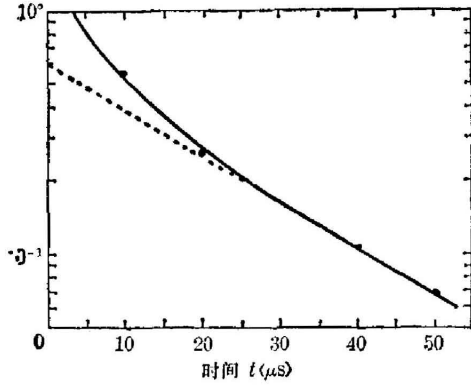


图 7 77 K, 在 NP-1 样品中, 处于不同的局域晶场中的 Nd^{3+} 离子之间的荧光强度比值对时间 t 的关系

Fig. 7 Ratio of fluorescent intensities between Nd^{3+} ions in different local crystal-field sites as a function of t

基于式(8), 对 $\lambda_e = 591.0 \text{ nm}$ 的选位时间分辨光谱进行分析。当 $\omega_2 = 0$ 时, 得到实验结果最好的拟合, 表明系统内没有反向转移存在。对 915 nm 荧光带, 以 $\ln I_1/I_2$ 对时间 t 作图, 只在初期明显偏离指数, 但对时间 $(t)^{1/2}$ 作图时, 实验点逼近按(5)式计算的曲线(图 7 和图 8)。

在 77~130 K 的温度范围内, 研究了能量转移与温度的关系。实际上能量转移在 77 K 以下已经发生, 在我们所研究的温度范围内, 转移对温度极敏感。根据(8)式, 对 $\lambda_e = 597.1 \text{ nm}$, $t_D = 15 \mu\text{s}$ 的选位光谱做了分析, 发现能量转移与温度的倒数 $1/T$ 有指数关系, 并且涉及较大的热激活能 $\delta \approx 330 \text{ cm}^{-1}$ 。这个结果表明在这个材料中, 处于不等价格位的 Nd^{3+} 离子间的能量转移过程与 Holstein^[6] 等人所描写的二声子参数过程类似, 这时转移速率与 δ 和温度有关, $\omega_s = \omega_0 \exp[-\delta/KT]$ 。这个结果如图 9 所示。实验点为在不同温度下 ($\lambda_e = 597.1 \text{ nm}$, $t_D = 15 \mu\text{s}$) 的相应荧光峰强度比, 而实线为 $\omega_s = 2.2 \times 10^7 e^{-\delta/KT}$

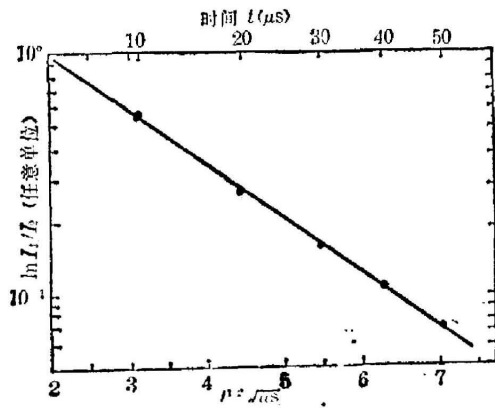


图 8 77 K, 在 NP-1 样品中, $\ln I_1/I_2$ 对 $t^{1/2}$ 的关系
Fig. 8 $\ln(I_1/I_2)$ as a function $t^{1/2}$ in NP-1 sample at 77 K

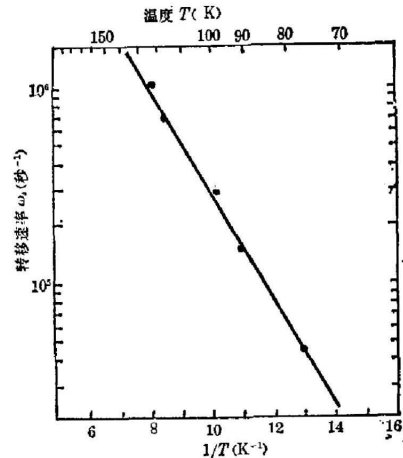


图 9 在 NP-1 中, 不同晶场格位中的 Nd^{3+} 离子之间的能量转移速率对温度 T 的关系
Fig. 9 Rate of energy transfer between Nd^{3+} ions in different crystal-field sites as a function of temperature T in NP-1 sample

的拟合曲线。

最后,为了确定相应的转移参数,参考图 5 给出的吸收光谱和在选择激发下直接观测的激发相对密度,可以确定在这个系统中 $N_s \approx 0.85N_0$, $N_a = 0.15N_0$ 。于是按前述分析和图 7~9 给出的结果,可得 $C_{sa} = 1.27 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ sec}$, $C_{ss} = 4.0 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$, 对于固有衰减速率的外推值 $\tau_0 = 320 \times 10^6 \text{ sec}$, 得临界作用距离 $R_0 = (C_{sa} \cdot \tau_0)^{1/6} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}$, 相应的临界浓度为 $C_0 = 0.13 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 而 77 K 的扩散系数 $D_{77K} = 7.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, 这些和所有其它有关的能量转移参数都一起列在表 2 中。

表 2 在高浓度掺钕磷酸盐玻璃中的能量转移参数

Table 2 Parameters of energy transfer for concentrated Nd-phosphate glass

| | |
|----------------------------|--|
| 总离子数密度 | $N_0 = 4.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ |
| 施主离子密度 | $N_s = 3.57 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ |
| 受主离子密度 | $N_a = 6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ |
| 离子间平均距离 | $\bar{R} = 0.4 \times 10^{-7} \text{ cm}$ |
| 固有荧光寿命 | $\tau_0 = 320 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ |
| 临界作用距离 | $R_0 = 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}$ |
| 施主-受主相互作用常数 | $C_{sa} = 1.27 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$ |
| 施主-施主相互作用常数 | $C_{ss} = 4.0 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$ |
| 能量转移速率 | $\omega_s = 4.6 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ |
| 热激活能量 | $\delta = 330 \text{ cm}^{-1}$ |
| 扩散系数 ($T=300 \text{ K}$) | $D = 7.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ |
| 扩散长度 ($T=300 \text{ K}$) | $l = 37 \times 10^{-7} \text{ cm}$ |

五、小 结

(1) 在高浓度磷酸盐玻璃中观察到线性浓度猝灭。但浓度猝灭曲线的斜率比成份相近的晶体大。认为这可能是玻璃中有比晶体更高的 OH 含量造成的, OH 可能更易在玻璃制备中引进。

(2) 激光选位光谱实验中, 观察到的不等价局域晶场格位, 为数不多, 但多数表现出比施主格位光谱更清楚的结构, 说明这种局域场可能更为有序, 或接近某种品格排列。

(3) 由实验确定的热激活能 $\delta = 330 \text{ cm}^{-1}$, 与对 Nd^{3+} 在其它材料中所报道的结果相比是较大的, 可能与我们分析的温度区较高有关。由于没有详细地确定在有关的施主和受主格位中, Nd^{3+} 的具体能级(粗略可见二者有较大差别), 深入的分析尚待以后进行。

(4) 本文确定的室温扩散长度 $\tau = 37 \text{ nm}$, 与 Liao^[7]等人对 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 所报道的沿着晶轴 a 的扩散距离 $d = 32 \text{ nm}$ 相近。在晶态和非晶态之间的这些相似性是很有意义的。

参 考 文 献

- [1] H. G. Danielmeyer and H. P. Weber; *IEEE J. Q. E.*, 1972, **8**, No. 10 (Oct), 805.
- [2] B. I. Denker *et al.*; *Sov. J. Q. E.*, 1981, **11**, No. 3 (Mar), 289.
- [3] H. G. Danielmeyer; *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, No. 8 (Jul), 3125.
- [4] M. Yokoda and O. Tanimoto; *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1967, **22**, No. 3 (Mar), 779.
- [5] M. Inokuti and F. Hirayama; *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, No. 6, (Sep), 1978.

- [6] T. Holstein *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**, No. 15 (Apr), 891.
[7] P. F. Liao *et al.*; *Solid State Commu.*, 1975, **16**, No. 7 (Apr), 881.

Study of excited energy diffusion and transfer by time-resolved laser-selective excited technique in concentrated Nd-phosphate glasses

CHEN SHUCHUN YI GUANHONG DAI FENGMEL AND JIANG ZHONGHONG
(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica*)

(Received 1 June 1984; revised 3 July 1984)

Abstract

In this paper, the laser-selective excited time-resolved spectroscopy technique is used to investigate the concentration quenching and energy diffusion and transfer between Nd^{3+} ions in the phosphate glasses, in which the composition and the Nd^{3+} concentration are similar to those of $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ crystal.

The experimental result shown that this material is with weak concentration quenching, and the quenching rate proportional to X . The laser-selective excited time-resolved spectra shows that Nd ions located in various different local crystal-field sites in NP-1 glass with $N_0 = 4.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. The energy transfer and diffusion between Nd^{3+} ions take place through forced electric dipole-dipole interaction. In temperature range of 77~150 K, the transfer process involving a thermal activation energy of 330 cm^{-1} was found. By fitting experimental data with theory, several energy transfer parameters are estimated.