

# 钕玻璃发光量子效率的光声测量

李增发 张光寅 姜训浩 乔中格  
(南开大学物理系固体能谱研究室)

## 提 要

建立了一种新的测量钕玻璃中激活离子发光量子效率的光声方法,其原理为通过测量的钕玻璃中  $Nd^{3+}$  的两个吸收峰的吸收幅值及光声信号的幅值计算出发光量子效率。所得结果与以前用其它方法估算和测得的结果相符。

固体中激活离子的发光量子效率的测量对标定各种激光材料的发光效率和了解固体中激活离子非辐射跃迁过程都是非常重要的。然而,绝对量子效率的精确测量是十分困难的。过去已建立了许多方法来测量量子效率,例如:(1)发光积分球法<sup>[1]</sup>; (2)分别测量寿命和吸收法<sup>[2]</sup>; (3)荧光淬灭法<sup>[3,4]</sup>; (4)量热法<sup>[4]</sup>等。这些方法都要对光探测器进行绝对校准,以及知道发光离子的浓度及合适的标准样品。

本文报导一种新的测量钕玻璃发光量子效率的光声光谱法。它不需要探测器的绝对校准,也不需要知道荧光寿命、离子浓度或标准样品,而只需要知道相对吸收系数即可。

## 一、测量原理

钕玻璃中  $Nd^{3+}$  的能级图如图1所示。当  ${}^2G_{5/2}$  能级被激发后,以无辐射方式退激发到上激光能级  ${}^4F_{3/2}$ , 随后又以跃迁几率  $W_R$  辐射跃迁到较低能级上。 ${}^4F_{3/2}$  能级的无辐射跃迁几率是  $W_{nR}$ 。众所周知  $Nd^{3+}$  玻璃的主要发光线有三条:  $\lambda_{51} = 0.915 \mu m$ ;  $\lambda_{52} = 1.06 \mu m$ ;  $\lambda_{53} = 1.37 \mu m$ 。它们的分支比分别是:  $b_{51} = 0.408$ ;  $b_{52} = 0.473$ ;  $b_{53} = 0.116$ <sup>[10]</sup>。

我们已知,光声信号与样品吸收光能后所产生的热量成正比<sup>[11]</sup>。在我们所研究的情况中,除掉发光的能量外,样品的吸收能量的其它部分都变成了热。所以光声信号可表达为

$$PAS(E_{71}) = K [N_7 \beta_7 E_{71} - n_7 (E_{51} b_{51} + E_{52} b_{52} + E_{53} b_{53})] \\ = K \left[ E_{71} - \frac{n_7}{N_7 \beta_7} (E_{51} b_{51} + E_{52} b_{52} + E_{53} b_{53}) \right] \\ \times N_7 \beta_7 \quad (1)$$

这是一个非归一化光声信号的表达式,其中  $E_{71}$  是能级 1~7 间的一个激发光子的能量。此

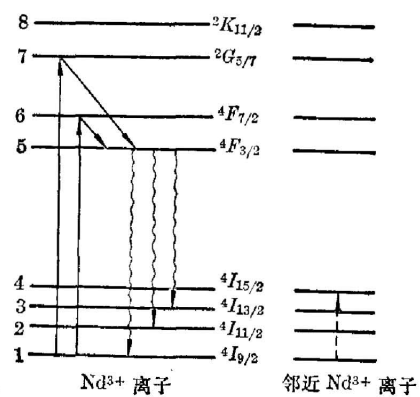


图1 钕玻璃中  $Nd^{3+}$  的能级图  
Fig. 1 Decay scheme of  $Nd^{3+}$  in the Neodymium glass

时光源共发射了  $N_7$  个光子, 样品在这个波长处的吸收系数是  $\beta_7$ , 所以此时样品共吸收了  $N_7\beta_7$  个光子。样品共发射了能量为  $E_{51}b_{51} + E_{52}b_{52} + E_{53}b_{53}$  的  $n_7$  个光子。根据定义, 发光量子效率为

$$\eta = \frac{\text{发光光子数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{n_7}{N_7\beta_7} \quad (2)$$

所以归一化光声信号为

$$I_n(E_{71}) = \frac{PAS(E_{71})}{N_7 E_{71}} = \frac{K\beta_7}{E_{71}} [E_{71} - QE(E_{51}b_{51} + E_{52}b_{52} + E_{53}b_{53})] \quad (3)$$

同样, 我们用光子能量为  $E_{61}$  的光将  $\text{Nd}^{3+}$  离子激发到能态 6 时, 归一化光声信号为

$$I_n(E_{61}) = \frac{K\beta_6}{E_{61}} [E_{61} - \eta(E_{51}b_{51} + E_{52}b_{52} + E_{53}b_{53})] \quad (4)$$

如果假设发光量子效率  $\eta$  与激发波长无关, 则归一化的光声信号  $I_n(E_{71})$  和  $I_n(E_{61})$  之比为

$$\frac{I_n(E_{71})}{I_n(E_{61})} = \frac{\beta_7}{\beta_6} \cdot \frac{E_{61}}{E_{71}} \left[ \frac{E_{71} - \eta(E_{51}b_{51} + E_{52}b_{52} + E_{53}b_{53})}{E_{61} - \eta(E_{51}b_{51} + E_{52}b_{52} + E_{53}b_{53})} \right] \quad (5)$$

当我们已知两个激发波长处样品的吸收系数之比  $\beta_7/\beta_6$ , 并由实验测量出两个激发波长处的归一化光声信号之比时, 根据(5)式就能计算出样品的发光量子效率。

## 二、测量结果

图 2 是由 WF8806S 型双光束分光光度计\*测得的掺钕硅酸盐玻璃\*\*的吸收光谱图。本实验中用了谱图中 588 nm 和 744 nm 两峰值, 它们分别对应着钕离子  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2} ({}^2G_{7/2})$

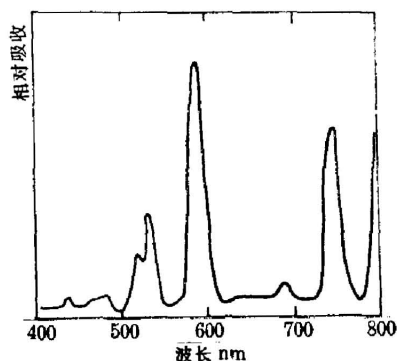


图 2 钕玻璃的吸收光谱图, 由图得到 588 nm 及 744 nm 波长处吸收系数之比  $\beta(588 \text{ nm})/\beta(744 \text{ nm}) = 1.39$

Fig. 2 The absorption spectrum of a Nd-doped silicate glass. The absorptance  $\beta(588 \text{ nm})/\beta(744 \text{ nm}) = 1.39$  at 588 nm and 744 nm is obtained from the spectrum

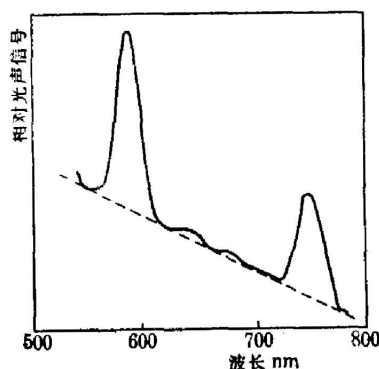


图 3 钕玻璃粉末样品的光声光谱图。由图可获得 588 nm 及 744 nm 处归一化光声信号之比  $I_n(588 \text{ nm})/I_n(744 \text{ nm})$

Fig. 3 The photoacoustic spectrum of a  $\text{Nd}^{3+}$  glass powder. The ratio  $I_n(588 \text{ nm})/I_n(744 \text{ nm})$  of the two normalizing photoacoustic signals at 588 nm and 744 nm can be obtained from the spectrum

\* 北京第二光学仪器厂制造。

\*\* 上海光学精密机械研究所提供的钙冕型掺钕硅酸盐玻璃。

及 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ 的两个跃迁。由图得到这两个波长处的吸收系数之比 $\beta(588\text{ nm})/\beta(744\text{ nm})=1.39$ 。

样品的光声光谱测量是用 OAS400 型光声光谱仪(英国 EDT 公司, 气体麦克风探测系统)进行的。该仪器以 300 W 氙灯为光源, 单色仪带宽为 2 nm, 机械斩波器频率为 20 Hz。在对样品进行光声光谱测量时, 为了提高光声信号, 我们将掺钇量不同的硅酸盐玻璃制成了粉末。图 3 是粉末钇玻璃的典型光声光谱图。显然, 样品被制成粉末后, 不但钇离子的光声吸收信号得到增强, 玻璃基质的光声吸收也增强了。所以, 在计算 588 nm 及 744 nm 处钇离子光声吸收信号之比时, 必须扣除玻璃基质的吸收(图 3 中的虚线已将玻璃基质和钇离子的光声信号分开了)。

这样就获得钇玻璃中钇离子在这两个波长处的归一化光声信号之比 $I_n(588\text{ nm})/I_n(744\text{ nm})$ 。再根据(5)式就得到了钇玻璃的发光量子效率 $\eta$ 。

测量时, 仪器信噪比好于 100; 每个样品重复十次以上, 取数据的平均值为最后结果。

我们用上述方法测量了钇掺杂量分别为 0.5 wt%、1 wt%、1.2 wt% 及 2 wt% 的四种硅酸盐玻璃样品, 得到的发光量子效率分别为 $0.88 \pm 0.05$ ;  $0.79 \pm 0.08$ ;  $0.71 \pm 0.10$ ;  $0.52 \pm 0.10$ 。

### 三、讨 论

已经证明<sup>[7~9]</sup>钇玻璃的发光量子效率 $\eta$ 与激发光波长无关(激发波长大于 500 nm)。从文献[7, 8]的数据来看, 这个估计的误差不到 10%。所以我们没有考虑激发态 6 和 7 直接到基态 1 的辐射跃迁。

玻璃作为激光材料的最大问题之一是其光谱特性因激活中心(离子)的环境不同而有很大变化<sup>[8, 10]</sup>。所以其发光量子效率与玻璃基质有很大关系。如图 1 所示, 当 $\text{Nd}^{3+}$ 在玻璃中的浓度较大时, 由于交叉弛豫的存在, 就对被激发的离子产生一个淬灭作用, 这就是所谓的浓度淬灭。玻璃基质的成分及结构的不同也会产生类似的淬灭作用。所以实际中由于样品种类及其制作方法的不同很难使量子效率都接近 1。

从上述结果可以看出, 钇玻璃含量低时(例如低于 0.5 wt%), 钇玻璃的发光量子效率接近 0.9。这个趋势与荧光测量法及寿命测量法<sup>[9]</sup>得到的数值以及指数能隙定律<sup>[10]</sup>的预计数值非常好的一致。

国产钙冕激光钇玻璃中 $\text{Nd}^{3+}$ 浓度一般为 1.2 wt%。据报导<sup>[11]</sup>, 用其它方法测得的这种玻璃的量子效率的典型值为 0.69 和 0.72。这个值与用光声法测得的 $\eta=0.71$ 的值也非常接近。

从上述结果我们还看到, 随着钇离子浓度的增加, 发光量子效率大幅度降低, 这是由于浓度淬灭所致。

我们已知, 量子效率是辐射衰减速率 $W_R$ 和总衰减速率 $W_T$ 之比, 即

$$\eta = \frac{W_R}{W_T} = \frac{1/\tau_R}{1/\tau}, \quad (6)$$

此处 $\tau_R$ 和 $\tau$ 分别是辐射寿命和总寿命。总衰减速率是辐射衰减速率和无辐射衰减速率之

和,即

$$W_T = W_R + W_{nR} \quad (7)$$

$W_R$ 基本上与  $\text{Nd}^{3+}$  的浓度  $C$  无关,只有无辐射跃迁速率  $W_{nR}$  与浓度  $C$  有关。一般说来  $W_{nR}$  含有两部分,即

$$W_{nR} = W'_{nR} + W''_{nR}(C^2), \quad (8)$$

其中  $W'_{nR}$  是由多声子过程引起的与浓度无关的部分;而  $W''_{nR}(C^2)$  是由离子-离子(浓度)淬灭引起的部分,这部分随  $C^2$  而变。当  $\text{Nd}^{3+}$  的浓度趋于零时,它为零。

如上述测量结果,当  $\text{Nd}^{3+}$  浓度接近零时,量子效率接近 0.9。由荧光寿命测量<sup>[8]</sup> 知钙冕玻璃的荧光寿命  $\tau_R$  约为  $500 \mu\text{s}$ 。由 (6) 式可得到  $\text{Nd}^{3+}$  浓度趋于零时的多声子淬灭速度  $W'_{nR}$  约为  $222 \text{ s}^{-1}$ 。这个值与 C. B. Layne<sup>[12]</sup> 得到的玻璃的平均多声子淬灭速率的  $200 \text{ sec}^{-1}$  的数值很好地相符。

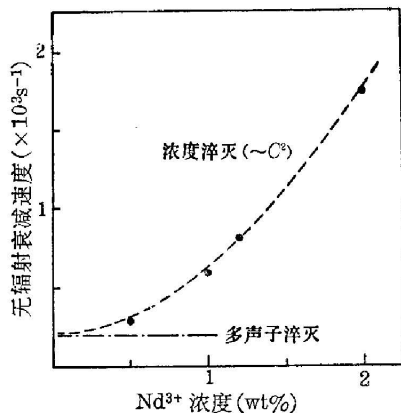


图 4 无辐射衰减速度  $W_{nR}$  与玻璃中  $\text{Nd}^{3+}$  浓度的关系

Fig. 4 Nonradiative decay rate  $W_{nR}$  vs.  $\text{Nd}^{3+}$  concentration in the  $\text{Nd}^{3+}$ : glasses

(●) for the calculated value of the  $W_{nR}$  from the measured quantum-efficiency (---) for the curve in which the  $W_{nR}$  varies as square of the concentration of the  $\text{Nd}^{3+}$

根据 (6)、(7)、(8) 式,  $W_R = \frac{1}{\tau_R} = 2000 \text{ sec}^{-1}$ , 以及  $W'_{nR} \approx 200 \text{ sec}^{-1}$ , 可求出与测出的发光量子效率所对应的无辐射衰减率  $W_{nR}$  与  $\text{Nd}^{3+}$  浓度的关系, 其结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 测得的发光量子效率所对应的无辐射跃迁速率较好地与浓度  $C^2$  的曲线相符(由浓度 1.2 wt% 的测量结果推算出的), 说明我们测得的量子效率与寿命的测量结果是比较一致的, 其误差不到 10%。

尽管本实验所得数据比较合理(尤其是  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  掺杂为 0.5 wt% 的样品的量子效率为 0.88 比较接近其它方法得到的 0.9 的值), 但从实验方法上来讲还是应该避免使用粉末样品, 它可能引起发射光的再吸收, 从而造成测量误差。不过从本实验所得数据来看, 它对  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  少掺杂量样品的测量结果影响不大。但是, 实验中使用较高功率激发光源、高灵敏度探测及块状样品还是应该的, 这样可使该方法从原理到实验臻于完善。

我们所用光声光谱法测量的是被激发离子除发光外其余的能量(热量), 并且光声法比普通的量热法测量精度要高, 所以我们认为用光声光谱法测得的量子效率数值较为可信。

应该指出的是它不象其它量子效率的测量方法那样要对仪器、探测器进行各种校准, 也不需要任何标准样品。所以这是一种测量固体材料绝对量子效率的简单、快速而又具有一定精度的方法。

参加本工作的还有闫京生、颜彩繁两同志。

上海光机所祁长鸣同志为本实验提供了样品, 谨表谢意。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] E. M. Dianov *et al.*; *Soviet Phys. Dokl.*, 1976, **20**, No. 2, 622.
- [ 2 ] M. L. Bhaumik *et al.*; *J. O. S. A.*, 1964, **54**, No. 10 (Oct), 1211.
- [ 3 ] S. Singh *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1974, **B10**, No. 6 (Sep), 2566.
- [ 4 ] R. A. Gudmundsen *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, No. 7 (Jul), 272.
- [ 5 ] T. S. Lomheim *et al.*; *Opt. Commun.*, 1978, **24**, No. 1 (Jan), 89.
- [ 6 ] A. Rosencwaig, A. Gersho; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 1 (Jan), 64.
- [ 7 ] R. A. Brandewie *et al.*; *J. O. S. A.*, 1967, **57**, No. 10 (Oct), 1221.
- [ 8 ] 《激光玻璃》编写组;《激光玻璃》, (上海人民出版社, 1975), 39.
- [ 9 ] L. G. Deshazer *et al.*; *J. O. S. A.*, 1965, **55**, No. 8 (Aug), 940.
- [ 10 ] A. Rosencwaig *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1981, **23**, No. 7 (Apr), 3301.
- [ 11 ] 陈述春, 祁长鸿等;《物理学报》, 1980, **29**, No. 1 (Jan), 54.
- [ 12 ] C. B. Layne *et al.*; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1975, **QE-11**, No. 9 (Sep), 798.

**Photoacoustic measurement of fluorescence  
quantum efficiencies in Nd<sup>3+</sup>: glass**

LI ZENGFA ZHANG GUANGYIN JIANG XUENHAO AND QIAO ZHONGGE

(Department of Physics, Nankai University)

(Received 3 October 1983; revised 12 December 1983)

**Abstract**

A new method for measuring fluorescence quantum efficiencies of active ions in Nd<sup>3+</sup>: glass is described. According to the principle of photoacoustic signal, the fluorescence quantum efficiencies has been calculated with the measured values of absorption amplitudes at two absorption peaks and the amplitudes of photoacoustic signals at the same wavelenghtes for the Nd<sup>3+</sup> ions in Nd<sup>3+</sup>: glass. The obtained results are in good agreement with those calculated and measured by other methods.