

doi:10.3788/gzxb20134212.1397

“绿色”液体激光介质最佳制备浓度和最佳运行温度的研究

张秋慧^{1,2}, 王克甫¹, 冯国英², 李密³, 宋影松³

(1 河南工程学院 电气信息工程学院, 郑州 451191)

(2 四川大学 电子信息学院, 成都 610064)

(3 中国工程物理研究院 应用电子学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:以稀土氧化钕和邻非罗林为原料,合成了两种新型钕离子络合物液体激光介质,实验测得该液体激光介质无毒、成本低、热稳定性好,并且易于工业化.在考虑交叉弛豫的情况下,测量了样品的吸收谱和荧光谱,得到 Nd^{3+} “绿色”液体激光介质激发过程中各能级粒子数的速率方程,并利用速率方程研究了 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 能级荧光强度和 Nd^{3+} 浓度的关系.结果表明:随着浓度的增加,荧光强度出现先增后减的现象;分析了液体运行温度对样品荧光强度的影响,得到了荧光强度对温度的依赖关系——由于双声子辅助能量转移过程,随着温度的增加,液体荧光强度迅速下降.

关键词:液体激光器;速率方程;钕离子络合物

中图分类号:O439

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)12-1397-4

The Preparation of “Green” Novel Liquid Laser Medium and the Research on its Optimal Concentration and Operation Temperature

ZHANG Qiu-hui^{1,2}, WANG Ke-fu¹, FENG Guo-ying², LI Mi³, SONG Ying-song³

(1 Department of Electrical Information Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

(2 College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(3 Institute of Applied Electronics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

Abstract: Double novel neodymium complex liquid laser medium were prepared based on Neodymium Oxide and 1, 10-Phenanthroline. This laser medium was non-toxic, low cost, and well thermo stability. When cross relaxation was considered, the rate equations of every level particle were obtained while Nd^{3+} “green” novel liquid laser medium was excited. The relation between Nd^{3+} concentration and ${}^4\text{F}_{3/2}$ luminescence strength was researched using rate equations, while absorption spectrum and luminescence spectrum were measured. The results show that the luminescence strength increases with concentration firstly and then decreases with concentration. The relation between operation time and luminescence strength are also researched.

Key words: Liquid laser; Rate equation; Neodymium complex

0 引言

1958年, Townes A L *et al.*^[1]在理论上论证材料实现粒子数反转就能输出以受激辐射为主的激光.液体激光材料由于其流动特性,既解决了困扰固

体激光器的热问题,又避开了固体介质的损伤^[2],因而倍受关注^[3-6].液体激光材料主要有有机染料溶液、含稀土离子的无机化合物溶液和含稀土离子的有机化合物溶液三类,有机染料容易分解、总体能量转换效率不高^[7],配置稀土无机液体激光材料的无

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 10976017, 60890203)和博士青年基金(No. D2012012)资助

第一作者:张秋慧(1982—),女,讲师,博士,主要研究方向为新型激光技术、光与物质相互作用、新型纳米光电子材料. Email: newyear1234@163.com

收稿日期:2013-03-13;录用日期:2013-07-16

机溶剂大部分毒性较大、腐蚀性较强^[8],而稀土有机液体激光介质具有无毒、低成本、易工业化,特别是不受 OH 键、C-H 键和液体流动等对激光特性的影响等优点,这使其在高功率、高重复频率激光技术中具有更大的应用潜力。

虽然物质产生荧光能力主要取决于分子结构,然而稀土离子的浓度以及溶液所处环境因素也对其荧光特性产生强烈的影响^[9]. 寻找合适的掺杂浓度以及了解环境因素的影响对液体激光器的设计和改进具有一定的现实意义. 本文利用能级跃迁的速率方程,得到辐射荧光强度的表达式,给出了有机稀土掺杂液体激光介质的掺杂浓度和荧光强度的关系曲线,并给出了最佳掺杂浓度;在研究掺杂浓度影响的同时研究了温度对荧光强度的影响。

1 实验结果

1.1 样品制备

样品 1:将市售氧化钕与过量的盐酸反应,生成三氯化钕,所得三氯化钕溶于适量无水乙醇中;搅拌下慢慢滴入邻菲罗啉的无水乙醇溶液(其中氯化钕与邻菲罗啉的摩尔比为 1 : 3),滴完后回流 5 h,过滤并洗涤所得沉淀,80℃烘干 5 h;将所得粉末溶于氘代二甲基亚砜(DMSO)中。

样品 2:市售氧化钕与过量的苯甲酸 DMSO 溶液反应,生成苯甲酸钕,所得苯甲酸钕溶于二甲基甲酰胺中;搅拌下慢慢滴入邻菲罗啉的二甲基甲酰胺溶液(其中苯甲酸钕与邻菲罗啉的摩尔比为 1 : 1),滴完后 90℃加热 5h,减压蒸馏除去大部份溶剂,三次用五倍体积的无水乙醇洗涤所得沉淀,过滤并进一步洗涤所得沉淀,80℃烘干 5 h;将所得粉末溶于氘代 DMSO 中. 所制样品如图 1。

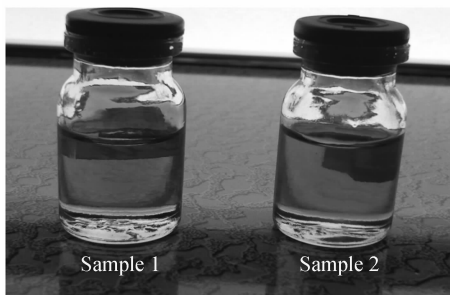


图 1 “绿色”液体激光介质实物图
Fig. 1 The picture of the sample

1.2 荧光测试

使用 EVOLUTION 300 紫外分光光度计和 PI Acton sp2750 荧光光谱仪分别测量了所制备样品的吸收光谱和荧光光谱,如图 2 和图 3。

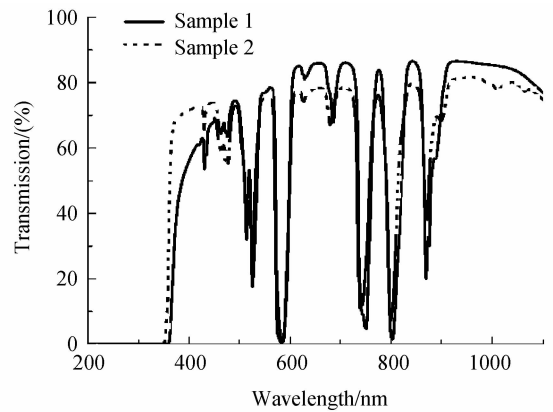


图 2 制备样品吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of the samples

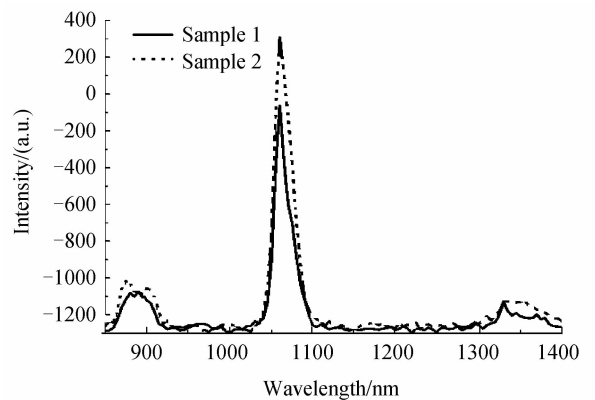


图 3 制备样品 808 nm 激光泵浦时荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectrum of the samples pumped by 808 nm laser

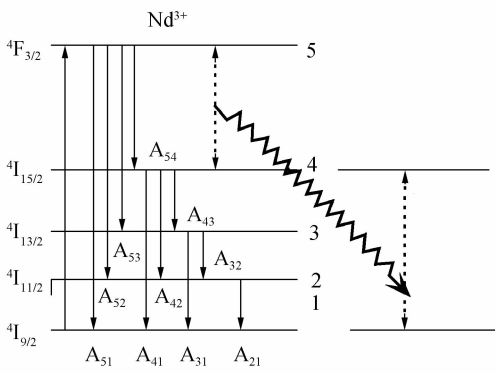
从图 2 可以看出按前述制备方法制得的两个样品均在 525、585、738 和 803 nm 附近出现强吸收峰,这为样品辐照特性泵浦光的选择提供了参考. 实验选择常规的 808 nm 连续激光泵浦,实验测得的荧光光谱如图 3. 从图 3 可以看出 808 nm 激光泵浦时,在 850~900 nm、1 060 nm 和 1 355 nm 出现荧光峰,这主要是由于钕离子 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 、 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 能级跃迁产生的. 样品 2 的荧光强度明显高于样品 1,样品 1 荧光谱线半宽高略窄于样品 2。

2 最佳制备浓度和最佳运行温度理论分析

2.1 浓度效应

激光介质中的稀土离子被激发后辐射不同波长的荧光,荧光强度不仅与激发光的强度有关,而且与稀土离子各能级之间的能量转换有关,能级间能量传递示意图如图 4。

Nd^{3+} 的荧光能级为 ${}^4F_{3/2}$,主要淬灭过程为 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 与 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 能级对之间的交叉驰豫速率. 当外界光激发时,激光过程同其以下能级有关,

图4 Nd³⁺离子能级间能量传递示意Fig. 4 The energy conversion schematic diagram between Nd³⁺ levels

设⁴F_{3/2}、⁴I_{15/2}、⁴I_{13/2}、⁴I_{11/2}和⁴I_{9/2}分别为5、4、3、2、1能级,从*i*能级到*j*能级的辐射跃迁几率为*A_{ij}*,激发光把Nd³⁺从基态激发到⁴F_{3/2}能级的几率为*W*,于是动力学过程的速率方程为

$$dN_5/dt = N_1W - N_5(A_{51} + A_{52} + A_{53} + A_{54} + P) \quad (1)$$

$$dN_4/dt = N_5(A_{54} + P) + N_1P - N_4(A_{41} + A_{42} + A_{43}) \quad (2)$$

$$dN_3/dt = N_5(A_{53}) + N_4A_{43} - N_3(A_{31} + A_{32}) \quad (3)$$

$$dN_2/dt = N_5A_{52} + N_4A_{42} + N_3A_{32} - N_2A_{21} \quad (4)$$

$$dN_1/dt = N_5A_{51} + N_4A_{41} + N_3A_{31} + N_2A_{21} - N_1W - PN_1 \quad (5)$$

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 \quad (6)$$

式中*N*₁、*N*₂、*N*₃、*N*₄、*N*₅分别为各能级粒子数密度,*P*为⁴F_{3/2}-⁴I_{15/2}与⁴I_{9/2}-⁴I_{15/2}与能级对之间的交叉驰豫速率.

速率方程组的定态解为

$$N_5 = N[1 + Q(A, P)]^{-1} \quad (7)$$

式中

$$Q(A, P) = \frac{A_5 + P}{W} + \frac{A_{52}}{A_2} + \frac{A_{42}[W(A_{54} + P) + P(A_5 + P)]}{A_2A_4W} + \frac{A_{32}A_{53}A_4W + A_{32}A_{43}[W(A_{54} + P) + P(A_5 + P)]}{A_2A_3A_4W} + \frac{A_{53}A_4W + A_{43}[W(A_{54} + P) + P(A_5 + P)]}{A_3A_4W} + \frac{W(A_{54} + P) + P(A_5 + P)}{A_4W} \quad (8)$$

式中*A_i* = ∑_{*j*}*A_{ij}*.

材料不同的能级匹配情况不一样,交叉驰豫过程也不一样.根据Dexter理论,电偶极-电偶极相互作用和电偶极-电四极相互作用是主要项,计算交叉驰豫速率的表达式为

$$P_{di} = \frac{8\pi^2 e^4 x}{3h^2 c g_i g_k R^6} \langle \psi_i | r | \psi_j \rangle^2 \cdot \langle \psi_k | r | \psi_l \rangle^2 \cdot S \quad (9)$$

式中*g_i*、*g_k*为简并度, $x = \left[\frac{(n^2 + 2)}{n} \right]^4$,*n*为样品折射率,*R*为激活离子和敏化离子间的距离,*S*为重叠积分,可估算为 $S = \frac{\nu}{a \cdot f}$,式中*ν*为两能级对的重叠积分,*a*为吸收峰半宽,*f*为发射峰线宽.

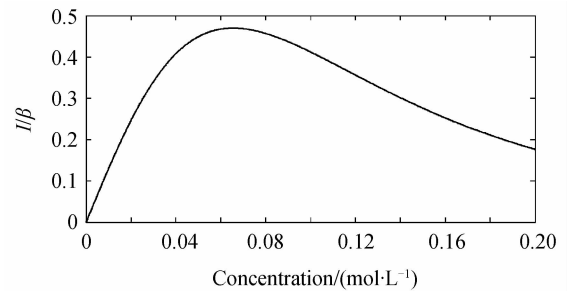
对于掺杂样品,若掺杂浓度为*C*,则掺杂离子的密度为*N*₀*C*,*N*₀为Nd³⁺离子初始格位密度.近似将液体分子看做一球体,设其等效半径为*R_c*,则

$$\frac{4\pi}{3} R_c^3 = \frac{1}{N_0 C}, \text{根据阳离子间距离 } R = 2R_c, \text{得}$$

$$R = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N_0 C}} \quad (10)$$

将式(10)代入式(9)即可把交叉驰豫速率表示成浓度的函数.

取*W* = 10⁴,令β = *a**h**c**N*₀*σ_{ij}*,利用式(7)采用matlab模拟即可得到⁴F_{3/2}-⁴I_{11/2}(1060nm)跃迁荧光强度和浓度的关系曲线,如图5.从图5中可以看出随着浓度的增加,荧光强度先增加后减小,当Nd³⁺浓度达到0.8 mol/L时荧光强度达到最高,随着Nd³⁺浓度的进一步增加,⁴I_{11/2}能级出现荧光淬灭现象,这主要是由交叉驰豫过程引起的.

图5 Nd³⁺⁴F_{3/2}-⁴I_{11/2}(1 060 nm)能级跃迁荧光强度和浓度的关系Fig. 5 The relationship between luminescence strength of Nd³⁺⁴F_{3/2}-⁴I_{11/2}(1 060 nm) level and Nd³⁺ concentration

2.2 温度效应

温度对于溶液的荧光强度同样存在着显著的影响.溶液的荧光强度与温度的关系为^[9]

$$\frac{F_0 - F}{F} = k e^{-E/RT} \quad (11)$$

式中*F*₀为温度上升前的荧光强度,*F*为温度上升后的荧光强度;*R*为气体常量;*T*为热力学温度;*E*为激发热,实验测得通常为4~7 kcal/mol.采用Matlab进行模拟可得到溶液荧光强度和温度的关系曲线如图6.

从图6可以看出随着溶液温度的上升荧光强度迅速下降,这主要是由双声子辅助能量转移过程引起的.随着温度的增加,激发态粒子无辐射能量转移过程的影响作用加强,从而使荧光量子产率减小.

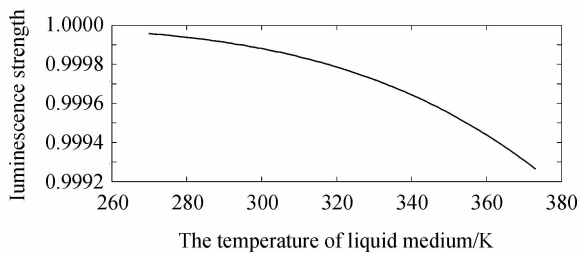


图6 荧光强度与溶液温度关系曲线

Fig. 6 The relation curve between luminescence strength and laser medium temperature

3 结论

本文成功合成了用于液体激光器的新型“绿色”液体激光介质. 本样品无毒、成本低、热稳定性好, 并且易于工业化. 利用动力学过程速率方程推导了液体浓度和荧光强度的关系表达式, 交叉弛豫现象使液体样品出现浓度淬灭现象; 同时分析了液体温度对荧光强度的影响. 结果表明, 由于双声子辅助能量转移过程, 随着温度的增加, 液体荧光强度迅速下降. 本文的研究结论将为液体激光器选择和设计提供了参考.

参考文献

- [1] SCHAWLOW A L, TOWNES C H. Infrared and optical masers[J]. *Physical Review*, 1958, **112**(6): 1940-1949.
- [2] YE Yun-xia, FAN Dian-yuan. Progress of rare-earth-doped liquid laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, **44**(1): 45-50.
- [3] LI Mi, XU Zheng, CHEN Xing-wu, *et al.* Performance simulation of laser diode two-sides-pumped transverse flow continuous liquid laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1653-1657.
- [4] HU Tao, WEI Yong-tao, SONG Ying-song, *et al.* The flow field heat distribution of inorganic liquid laser under oblique pumping. [J] *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(10): 7027-7035.
- [5] FAN Ye-xia, XIA Fei-fei, YU Ze-min, *et al.* Effect of the Yb³⁺ concentration in upconverting of Ho³⁺/Yb³⁺-doped TiO₂ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(3): 340-343.
- [6] LI Bin, LI Cheng, YU Xiang-yang. Modulation of chirped ultra-short pulse in dense and resonant medium [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(10): 1752-1756.
- [7] PETERSON O G, TUCCIO S A, SNAVELY B B. CW operation of an organic dye solution laser[J]. *Applied Physics Letters*, 1970, **17**: 245-247.
- [8] BRINKSCHULTE H, FILL E, LANG R. Spectral output properties of the NdPOCl₃ inorganic liquid laser[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, **43**(4): 1807-1811.
- [9] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2006.