

四磷酸铈锂晶体荧光弱猝灭现象的研究*

吴光照 张秀荣

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

五磷酸铈 (Nd PP) 的荧光弱猝灭现象已经研究得很详细了^[1-3]. 对于四磷酸铈锂 (LNP) 晶体, 至今尚缺乏这方面的研究. LNP 的猝灭机制并不十分清楚. 本文通过实验与分析指出, LNP 的猝灭机制是 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的交叉弛豫, 并有频率约 200 cm^{-1} 的声子参与.

一、实 验

四磷酸铈锂分子式为 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$, 简称为 LNP. 为了观察铈荧光的浓度猝灭和温度效应, 我们用钇稀释铈, 生长了各种浓度的 $\text{LiNd}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体 (简称为 LNP(Y)); x 值分别是 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 和 1.0. 然后用自制的一台测量荧光寿命的装置, 测定 77K, 305K 和 520K 下的铈离子 ${}^4F_{3/2}$ 态的荧光寿命 (τ) 与铈浓度 (ρ) 的关系. 猝灭率由下式计算:

$$W_q = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}, \quad (1)$$

式中 τ_0 是辐射寿命或“零浓度寿命”. 实验结果示于图 1 和图 2. 为了比较, 图 2 中又画上了对 YAG:Nd 的测定结果以及引自文献[2]的 NdPP 的数据. 为进一步证实图 1 中的温度效应, 我们同时测了 NdPP^[1], 证实 NdPP 的荧光寿命确实不随温度变化^[1].

归结起来, LNP 中铈离子 ${}^4F_{3/2}$ 态的猝灭有以下特点:

(1) 弱激发下 ${}^4F_{3/2}$ 态的衰减是单指数式的;

(2) 荧光猝灭率 W_q 与铈浓度 ρ 成正比(即

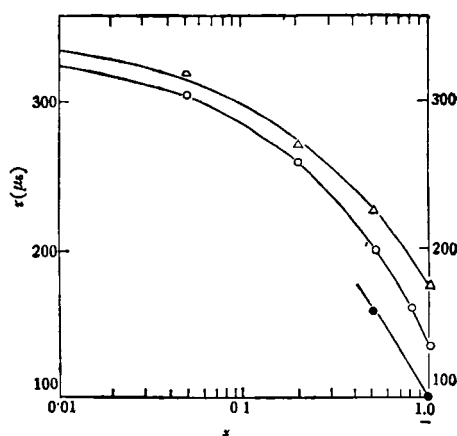


图 1 荧光寿命的浓度关系和温度效应 (样品 LNP(Y); Δ 为 77K, \circ 为 305K, \bullet 为 520K)

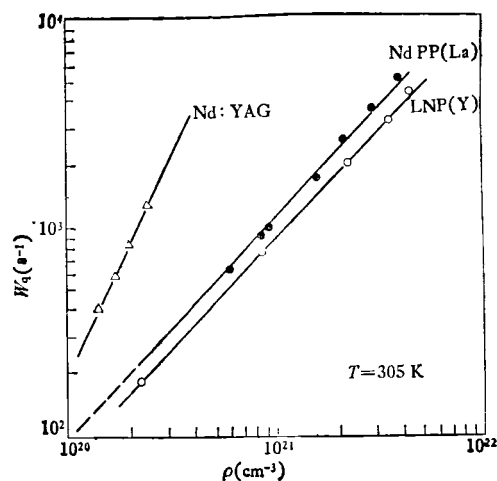


图 2 猝灭率的浓度关系
(Δ 为 YAG:Nd, $\tau_0 = 270 \pm 10\mu\text{s}$;
 \bullet 为 NdPP(La)^[1], $\tau_0 = 310\mu\text{s}$;
 \circ 为 LNP(Y), $\tau_0 = 325 \pm 10\mu\text{s}$)

* 1980 年 7 月 10 日收到.

1) 山东大学生长的样品.

线性浓度猝灭);

(3) 相同浓度时 LNP 的猝灭率比 NdPP 的小, 这一差别在低温下更为显著;

(4) LNP 的荧光寿命随温度变化; 从 77K 到 305K 寿命下降了约 $30\mu\text{s}$ (见图 1), 这相当对猝灭率增大了 $1.5 \times 10^3/\text{s}$, 一起做对比实验的 NdPP 的寿命则不随温度改变.

二、解 释

文献 [1] 和 [3] 的作者分别从马尔科夫过程和用“快扩散”模型探讨了线性浓度猝灭的理论. 因此, 关于猝灭率 W_q 正比于 ρ 这一点 [上述特点之 (2)] 就不在这里详细解释了. 值得注意的是第 (3) 点和第 (4) 点; 这些特点表现出 LNP 与 NdPP 的差别. 我们知道, 处在 ${}^4F_{3/2}$ 能级的一个钆离子除了自发发射以外, 还可能通过内部无辐射弛豫、同近钆离子的“复合弛豫”、交叉弛豫以及共振迁移这四个过程衰变. 共振迁移过程不造成荧光猝灭, 因此我们把总猝灭率 W_q 写成

$$W_q = W_{NR} + W_b(x) + W_c(x), \quad (2)$$

其中 W_{NR} 为内部无辐射弛豫率, $W_b(x)$ 和 $W_c(x)$ 分别为复合弛豫和交叉弛豫的速率. 在我们的激发强度下, ${}^4F_{3/2}$ 能级上的粒子数不多, $W_b(x)$ 可以忽略, 所以

$$W_q = W_{NR} + W_c(x). \quad (3)$$

为了解释 LNP 荧光寿命随温度上升而下降的现象, 需要知道能级图. 目前尚缺少 LNP 中钆离子的 ${}^4I_{15/2}$ 能级的数据. 幸好, 只要知道某些能级的大概位置就可进行有用的讨论. 参考 NdPP 的能级, 我们假定 LNP ${}^4I_{15/2}$ 能级的最低和最高斯塔克分量分别为 $\omega_1 \approx 5800\text{cm}^{-1}$, $\omega_8 \approx 6290\text{cm}^{-1}$. 利用这一约定和文献 [4] 所给出的 LNP 的不完整能级图来讨论 (3) 式的温度效应. (3) 式的第一项可以写成

$$W_{NR} = W_{NR}(0\text{K})(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-p}, \quad (4)$$

式中 p 是满足能量守恒的声子阶数. 一般地说, $p \geq 6$ 的多声子过程几率很小, 不予考虑; 而 $p \leq 5$ 时, 需要的声子频率 $\hbar\omega \geq 1036\text{cm}^{-1}$ (假

物理

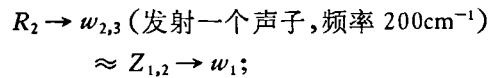
定 $\omega_8 \approx 6290\text{cm}^{-1}$). 对于这样高能的声子, (4) 式表现不出可观的温度效应.

(3) 式的第二项可以写成^[3] $W_c(x) \approx x \cdot \langle W_q \rangle$. 其中 $\langle W_q \rangle$ 是产生交叉弛豫的微观相互作用参量. 不同方式的相互作用带来不同的温度效应, 假如是 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 与 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的交叉弛豫, 则需发射一个频率高达 1060cm^{-1} 的声子, 此时一声子的发射几率为

$$W_e = W_e(0\text{K}) \left(1 + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right), \quad (5)$$

它几乎不随温度而变.

实验上观察到的温度效应只能从另一种交叉弛豫——经过 ${}^4I_{15/2}$ 能级的交叉弛豫来解释. 这时涉及的声子频率不高, 可以表现出明显的温度效应. 我们发现吸收声子的过程不能与实验拟合, 而发射频率为近 200cm^{-1} 的声子的过程与实验拟合得很好. 这个过程可能是



拟合的情形见图 3. 这时得到 $W_e(0\text{K}) \approx 2.7 \times 10^3/\text{s}$, $\hbar\omega = 200\text{cm}^{-1}$. 这样, 实验温度关系就可以用 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 与 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 非共振交叉弛豫加以解释.

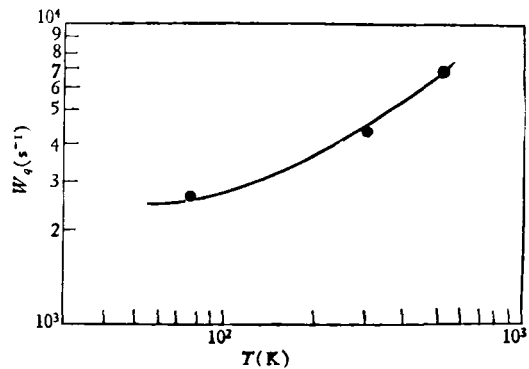


图 3 猝灭率与温度关系, LNP(Y)
(圆点为实验值; 实线为计算值)

当然, x 满足玻耳兹曼分布规律, 与温度有关. 但我们试过, 用 $Z_1 - Z_5$ 能级上粒子数温度变化不能拟合实验.

三、猝灭机制

通过以上分析, 我们认为, LNP 中 Nd^{3+} 离

子的荧光猝灭是由 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 交叉弛豫造成的,具体地说,乃是 $R_2 \rightarrow W_{2,3}$ (发射 200cm^{-1} 的声子) $\approx Z_{1,2} \rightarrow W_1$ 的声子协助的过程。这与 NdPP 中的情况不同,因而表现了明显的温度效应。

由于 Nd-Nd 最小间距比较大 (5.64 \AA), 声子协助过程较共振过程来得弱, 而且所涉及的跃迁 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的分支比本来就很小 (≈ 0), 所以 Nd-Nd 偶极相互作用矩阵元很小, 使得 LNP 具有相当小的猝灭率。当激发水平很高

时(强激发), (2) 式中的 $W_b(x)$ 不能忽略, 致使荧光寿命变短, 猝灭特性也可能有些变更, 不过那已超出本实验的范围。

本工作得到我所 LNP 晶体生长小组的支持, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] И. А. Бондарь, К. Э., 4 (1977), 302.
- [2] S. Singh, J. Appl. Phys., 46 (1975), 1191.
- [3] D. Fay, Opt. Comm., 28 (1979), 117.
- [4] 大塚建樹等, 研究实用化報告, 27 (1978), 1343.

液 体 压 缩 率 的 测 量*

——水、四氯化碳的压缩曲线和相变

王积方 王汝菊 何寿安

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

测定液体压缩率较精确的方法是波纹管法^[1,2], 但多只限于 12 kbar 范围。超过此范围, 许多液体凝固, 有的甚至在更低的压力就凝固了。在固相区使用波纹管显然是不合适的。我们把测定固体压缩率的方法加以改进, 以适应液体压缩率的测量。采用这个方法, 既适应了较大压力范围内液体压缩率的测定, 还可使液体在某一压力下凝固时, 测定凝固压力及凝固后的固相压缩率、固相-固相转变压力和相变体积等, 方法比较简便可靠。

二、方 法

1. 测量系统

图 1 中 1 是传压圆筒, 6 是钢压头, 12 是碳化钨压头, 11 是碳化钨高压容器。11 和 12 的外圆带 3° 锥角, 它们的保护压力均在 8kbar 左右。8, 9 是导向钢套。液体压缩量是用百分

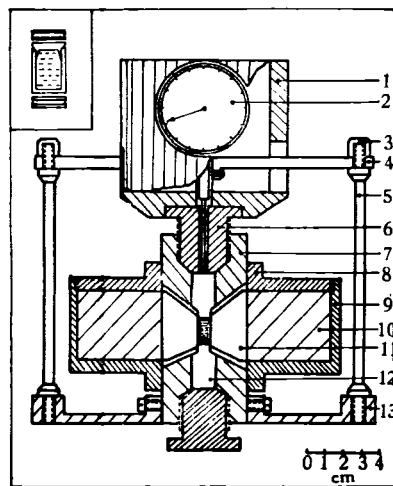


图 1 测量系统图

表 2 测量。3, 4, 5, 13 构成百分表的支架。

2. 液体的密封^[3]

密封方式见图 1 左上角的放大图。液体装在聚乙烯套中。套的上端有盖, 套口有 45° 斜角, 伸进套内的部分做成极薄的、内侧有 3° 斜角的碗状。此结构能随着压力的上升和下降自

* 1979 年 3 月 24 日收到。