

# 四能级和准四能级激活离子的最佳掺杂浓度

胡 晓<sup>1)2)</sup> 洪方煜<sup>2)</sup> 邬良能<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 上海交通大学物理系光学与光子学研究所, 上海 200030)

<sup>2)</sup> 中国计量学院文理分院物理教研室, 杭州 310034)

(2001 年 12 月 28 日收到, 2002 年 2 月 18 日收到修改稿)

推导了在连续抽运和脉冲抽运条件下, 利用荧光衰减曲线, 在双掺与单掺晶体中, 激发态布居数与激活离子掺杂浓度的关系, 分析了四能级系统与准四能级系统中激活离子最佳掺杂浓度的计算方法, 并利用上述方法, 以准四能级系统  $\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$  和四能级系统  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  为例, 计算了相应离子的最佳掺杂浓度, 并与文献的有关报道进行了比较.

关键词: 激发态布居数, 最佳掺杂浓度, 四能级系统与准四能级系统,  $\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$

PACC: 4255F, 4260

## 1. 引 言

在决定固体激光介质特性的诸多物理参量中, 最重要的是掺杂离子的浓度. 对四能级系统来说, 如果激光上能级不存在通过交叉弛豫等能量转移通道的话, 则掺杂离子浓度增加, 被激发的粒子数增加, 激光输出效率随之增加, 激光阈值降低. 然而事实上当掺杂离子浓度增加到一定值后, 由于掺杂离子间距缩小, 掺杂离子间相互作用, 增加了交叉弛豫的能量转移通道, 反而使激光输出降低, 这就是所谓的浓度猝灭, 因此存在使激光输出效率最大的最佳掺杂浓度. 对于准四能级系统, 还要兼顾不同掺杂浓度对激光下能级布居数的影响. 理论上估算最佳掺杂浓度将对探索优质激光晶体起到积极作用. 最佳掺杂浓度可以用速率方程和辐射寿命来求解<sup>[1,2]</sup>, 但比较复杂. 本文试从荧光衰减曲线得到的激发态布居数与掺杂离子浓度的关系, 得出单掺和双掺情况下, 四能级和准四能级系统在连续和脉冲抽运条件下, 激活离子的最佳掺杂浓度. 以四能级系统  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  为例, 计算了  $\text{Nd}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度, 与有关文献报道的实验值进行了比较, 并利用准四能级系统最佳掺杂浓度的计算公式, 对  $\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$  的  $1.45\mu\text{m}$  波长激光介质中  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度进行了计算.

$1.5\mu\text{m}$  附近波长激光对人眼安全, 在医疗、通讯

等领域有广泛应用前景.  $\text{Tm}^{3+}$  离子通过  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  的跃迁, 能发射  $1.5\mu\text{m}$  附近波长的受激辐射, 是取得  $1.5\mu\text{m}$  附近波长激光的一有效途径<sup>[3]</sup>. 在这种机制下, 激光的上、下能级都是激发态, 但是, 由于激光上能级  $^3\text{H}_4$  态比激光下能级  $^3\text{F}_4$  态的能级寿命短一个数量级, 存在激光自终止问题, 故  $\text{Tm}^{3+}$  离子对应  $1.5\mu\text{m}$  附近波长的激光为准四能级系统. 一方面,  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度增加, 有利于对抽运光的吸收, 降低阈值, 提高输出效率, 另一方面,  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度增加, 引起  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间交叉弛豫作用的增加, 反而增加了  $^3\text{F}_4$  能级的“瓶颈效应”, 引起阈值的提高, 输出效率的降低. 通过共掺  $\text{Tb}^{3+}$ <sup>[4,5]</sup>,  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>[5]</sup>,  $\text{Yb}^{3+}$ <sup>[6]</sup>, 或  $\text{Ho}^{3+}$ <sup>[7]</sup> 等离子, 可有效地抽空激光下能级, 遏止激光自终止现象, 对 CW 抽运激光尤为重要. 但作为“抽空剂”的离子, 通常同时降低激光上能级的寿命, 反而使阈值增加, 输出效率降低. 故激活离子和作为“抽空剂”的掺杂离子存在最佳掺杂浓度. 类似的情况很多, 例如, 对于对应  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^3\text{I}_{11/2} \rightarrow ^3\text{I}_{13/2}$  跃迁的  $2.8\mu\text{m}$  的激光, 共掺  $\text{Pr}^{3+}$  等离子可降低  $^3\text{I}_{13/2}$  能级的寿命<sup>[8]</sup>, 提高输出效率, 降低阈值. 对于这一类机制下的激光系统, 理论上估算激活离子与掺杂离子的最佳浓度对探索优质激光晶体有重大意义.

## 2. 最佳掺杂浓度的理论分析

## 2.1 连续抽运条件下激发态布居数

在离子间相互作用主要为直接的偶极-偶极相互作用情况下,在一个  $\delta$  脉冲抽运激励下,施主离子激发态上的布居数随时间的衰减规律可用下式描述<sup>[9]</sup>.

$$N(t) = N(0) \exp(-t/\tau_0 - \gamma\sqrt{t} - wt), \quad (1)$$

式中,  $N(0)$  为  $\delta$  脉冲后施主离子激发态布居数的初始浓度.  $\tau_0$  为固有寿命,是掺杂浓度很低时 ( $\gamma = w = 0$ ) 布居数下降为  $N(0)/e$  所需时间,即包括辐射弛豫和无辐射弛豫.  $\gamma, w$  的值可用下式计算<sup>[10,11]</sup>:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{4}{3} \pi^{\frac{2}{3}} C_{DA}^{\frac{1}{3}} n_A = \left( \frac{4}{3} \pi^{\frac{2}{3}} C_{DA}^{\frac{1}{3}} n_0 \right) x_A = \gamma_0 x_A, \\ w &= \left[ \pi (2\pi/3)^{\frac{5}{2}} \times C_{DA}^{\frac{1}{2}} C_{DD}^{\frac{1}{2}} \right] \times n_D n_A \\ &= \left[ \pi (2\pi/3)^{\frac{5}{2}} \times C_{DA}^{\frac{1}{2}} C_{DD}^{\frac{1}{2}} \times n_0^2 \right] \times x_D x_A = w_0 x_D x_A. \end{aligned} \quad (2)$$

这里  $n_A$  和  $n_D$  分别为受主离子和施主离子的浓度,  $x_A$  和  $x_D$  分别为受主离子和施主离子的相对浓度,  $n_0$  为晶体中掺杂离子可替换的晶格位置数.  $C_{DA}$  和  $C_{DD}$  分别为对应于施主与受主离子间直接作用而猝灭的微观参数和描述掺杂离子间激发迁移的微观参量.

连续抽运情况下,  $t$  时刻激发态布居数可看作 0— $t$  时刻无数个  $\delta$  脉冲抽运在  $t$  时刻作用的累积结果.  $t'$  时刻的一个  $\delta$  脉冲抽运光在  $t$  时刻产生的布居数为  $N(t-t')$ , 故连续抽运条件下  $t$  时刻激发态的布居数为

$$N_{cw} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t N(t-t') dt',$$

令  $t'' = t - t'$  则

$$\begin{aligned} N_{cw} &= \int_0^\infty N(t'') dt'' \\ &= \int_0^\infty N(0) \exp(-t/\tau_0 - \gamma\sqrt{t} - wt) dt. \end{aligned} \quad (3)$$

而  $N(0)$  与激活离子的相对浓度  $x_{ex}$  成正比. 故

$$\begin{aligned} N_{cw} &\propto x_{ex} \int_0^\infty \exp(-t/\tau_0 - \gamma\sqrt{t} - wt) dt \\ &= x_{ex} \left\{ \frac{1}{w + \frac{1}{\tau_0}} - \frac{\gamma\sqrt{\pi} \exp[\gamma^2/4(w + \frac{1}{\tau_0})]}{2(w + \frac{1}{\tau_0})^{3/2}} \right. \\ &\quad \left. \times \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma}{2(w + \frac{1}{\tau_0})^{1/2}}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

由于荧光强度  $I(t)$  与激发态布居数  $N(t)$  成正比,  $I(t)$  随时间  $t$  的衰减与  $N(t)$  相同<sup>[12]</sup>.

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0 - \gamma\sqrt{t} - wt). \quad (5)$$

所以可从荧光强度衰减曲线拟合得  $\tau_0, \gamma, w$ , 再由其所对应的掺杂离子的浓度, 由 (2) 式计算出  $\gamma_0, w_0$  则任意浓度下,  $\gamma = \gamma_0 x_A, w = w_0 x_A x_D$ , 代入 (4) 式, 可得出连续抽运条件下的激发态布居数  $N_{cw}$  与施主离子与受主离子浓度的函数表达式.

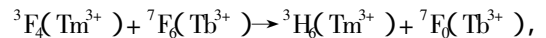
对于单掺的晶体中, 当同种激活离子之间存在交叉弛豫,  $x_A = x_D = x_{ex} = x$ ,  $x$  为激活离子的掺杂浓度, 则 (2) 式变为

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 x, \\ w &= w_0 x^2. \end{aligned} \quad (2')$$

将 (2') 代入 (4) 式, 得在连续抽运的情况下, 单掺激活离子激发态布居数为

$$\begin{aligned} N_{cw} &\propto x \left\{ \frac{1}{w_0 x^2 + \frac{1}{\tau_0}} - \frac{\gamma_0 x \sqrt{\pi} \exp[\gamma_0^2 x^2/4(w_0 x^2 + \frac{1}{\tau_0})]}{2(w_0 x^2 + \frac{1}{\tau_0})^{3/2}} \right. \\ &\quad \left. \times \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma_0 x}{2(w_0 x^2 + \frac{1}{\tau_0})^{1/2}}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4')$$

在双掺的晶体中, 例如,  $\text{Tm}, \text{Tb}:\text{LiYF}_4$  中,  $1.45 \mu\text{m}$  激光对应于  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  跃迁. 对于  ${}^3\text{F}_4$  能级,  $\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Tb}^{3+}$  离子存在能量转移, 即



$\text{Tm}^{3+}$  离子为施主离子,  $\text{Tb}^{3+}$  离子为受主离子, 故 (2) 式中  $x_D = x_{ex} = x_{\text{Tm}}, x_A = x_{\text{Tb}}$ .

将 (2) 式代入 (4) 式, 得在连续抽运条件下,  $\text{Tm}^{3+}$  离子  ${}^3\text{F}_4$  态布居数为

$$\begin{aligned} N_{cw} &\propto x_{\text{Tm}} \left\{ \frac{1}{w_0 x_{\text{Tm}} x_{\text{Tb}} + \frac{1}{\tau_0}} - \frac{\gamma_0 x_{\text{Tb}} \sqrt{\pi} \exp[\gamma_0^2 x_{\text{Tb}}^2/4(w_0 x_{\text{Tm}} x_{\text{Tb}} + \frac{1}{\tau_0})]}{2(w_0 x_{\text{Tm}} x_{\text{Tb}} + \frac{1}{\tau_0})^{3/2}} \right. \\ &\quad \left. \times \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma_0 x_{\text{Tb}}}{2(w_0 x_{\text{Tm}} x_{\text{Tb}} + \frac{1}{\tau_0})^{1/2}}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4'')$$

而对于  ${}^3\text{H}_4$  态, 不仅存在  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  离子之间的能

量转移,即 ${}^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+}) + {}^7\text{F}_6(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{H}_5(\text{Tm}^{3+}) + {}^7\text{F}_3(\text{Tb}^{3+})$ ,而且存在 $\text{Tm}^{3+}$ 与 $\text{Tm}^{3+}$ 离子之间的交叉弛豫,即 ${}^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}) + {}^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow 2{}^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$ .则

(2)式变为

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_1 + \gamma_2 = \gamma_{10}x_{\text{Tm}} + \gamma_{20}x_{\text{Tb}}, \\ w &= w_1 + w_2 = w_{10}x_{\text{Tm}}^2 + w_{20}x_{\text{Tm}}x_{\text{Tb}},\end{aligned}\quad (2')$$

式中, $\gamma_1, \gamma_{10}, w_1, w_{10}$ 用以描述 $\text{Tm}^{3+}$ 与 $\text{Tm}^{3+}$ 离子之间的交叉弛豫效应, $\gamma_2, \gamma_{20}, w_2, w_{20}$ 用以描述 $\text{Tm}^{3+}$ 与 $\text{Tb}^{3+}$ 离子之间的能量转移.

将(2')代入(4)式,得连续抽运条件下, $\text{Tm}^{3+}$ 离子 ${}^3\text{H}_4$ 态布居数为

$$\begin{aligned}N_{\text{ew}} \propto x_{\text{Tm}} &\left\{ \frac{1}{w_{20}x_{\text{Tm}}^2 + w_{20}x_{\text{Tm}}x_{\text{Tb}} + \frac{1}{\tau_0}} - \frac{(\gamma_{10}x_{\text{Tm}} + \gamma_{20}x_{\text{Tb}})\sqrt{\pi}\exp\left[\frac{(\gamma_{10}x_{\text{Tm}} + \gamma_{20}x_{\text{Tb}})^2}{4\left(w_{20}x_{\text{Tm}}^2 + w_{20}x_{\text{Tm}}x_{\text{Tb}} + \frac{1}{\tau_0}\right)}\right]}{2\left(w_{20}x_{\text{Tm}}^2 + w_{20}x_{\text{Tm}}x_{\text{Tb}} + \frac{1}{\tau_0}\right)^{3/2}} \right. \\ &\times \left. \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma_{10}x_{\text{Tm}} + \gamma_{20}x_{\text{Tb}}}{2\left(w_{20}x_{\text{Tm}}^2 + w_{20}x_{\text{Tm}}x_{\text{Tb}} + \frac{1}{\tau_0}\right)^{1/2}}\right) \right] \right\}.\end{aligned}\quad (4'')$$

## 2.2 脉冲抽运条件下激发态的布居数

考虑脉冲抽运情况,为简单起见,我们只讨论矩形脉冲激励的情况,即令激励脉冲 $w_p(t)$ 为图1所示的矩形脉冲.脉冲宽度为 $T$ ,则脉冲后,激活离子

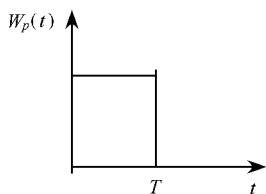


图1 激励脉冲波形随时间的变化

激发态的布居数为

$$\begin{aligned}N_{\text{pul}} &= \int_0^T N(t-t')dt' = \int_0^T N(t'')dt'' \\ &= \int_0^T N(0)\exp(-t/\tau_0 - \gamma\sqrt{t} - wt)dt,\end{aligned}$$

而 $N(0) \propto x_{\text{ex}}$ ,上式积分得

$$\begin{aligned}N_{\text{pul}} \propto x_{\text{ex}} &\left\{ \frac{1}{w + \frac{1}{\tau_0}} \left[ 1 - \exp\left(-\left(w + \frac{1}{\tau_0}\right)T\right) \right. \right. \\ &\left. \left. - \gamma\sqrt{T} \right] - \frac{\gamma\sqrt{\pi}\exp\left[\gamma^2/4\left(w + \frac{1}{\tau_0}\right)\right]}{2\left(w + \frac{1}{\tau_0}\right)^{3/2}} \right\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\times \left[ \operatorname{erf}\left(\sqrt{w + \frac{1}{\tau_0}}\left(\sqrt{T} + \frac{\gamma}{2\left(w + \frac{1}{\tau_0}\right)}\right)\right) \right. \\ &\left. - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma}{2\left(w + \frac{1}{\tau_0}\right)^{1/2}}\right) \right] \Bigg\}.\end{aligned}\quad (6)$$

同理,将(2')(2)(2')式代入(6)式,可分别得出脉冲抽运条件下,单掺和双掺激活离子激发态布居数与浓度的关系.

## 2.3 连续和脉冲抽运下四能级和准四能级的最佳掺杂浓度

对于四能级系统,激光下能级布居数可近似认为为零,故一定的抽运条件下,激光上能级的布居数越大,则激光的斜率效率越高,阈值越低.故连续和脉冲抽运下四能级系统的最佳掺杂浓度,只需根据(4)和(6)式作激光上能级布居数与激活离子浓度的曲线,其极大值对应的浓度为最佳掺杂浓度.

对于例如 $\text{Tm}, \text{Tb}:\text{LiYF}_4$ 晶体 $1.45\mu\text{m}$ 激光的准四能级系统,下能级布居数不能认为近似为零,故同时存在上能级至下能级之间的受激辐射跃迁和下能级至上能级的受激吸收跃迁.则最佳浓度对应着激光上能级至下能级的净跃迁粒子数的最大值.激光上能级至下能级的净跃迁粒子数可表示为

$$N_{\text{net}} = \sigma_{\text{es}}N_{\text{u}} - \sigma_{\text{as}}N_{\text{d}},\quad (7)$$

式中, $\sigma_{\text{es}}, \sigma_{\text{as}}$ 分别为激光上下能级间跃迁的发射截面和吸收截面, $N_{\text{u}}, N_{\text{d}}$ 分别为激光上下能级的布居

数. 将 (1) 式代入上式, 并考虑到

$$N_d(0) = N_u(0)\beta, \tag{8}$$

式中,  $N_u(0), N_d(0)$  分别为激光上下能级在  $\delta$  脉冲

后的初始布居数.  $\beta$  为上能级至下能级的总量子效率 (包括辐射跃迁, 无辐射跃迁, 交叉弛豫等效应).

联立 (4) (7) (8) 式, 得连续抽运下有

$$N_{\text{netC}} \propto x_{\text{ex}} \left\{ \frac{1}{w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}} - \frac{\gamma_u \sqrt{\pi} \exp\left[\gamma_u^2/4\left(w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}\right)\right]}{2\left(w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}\right)^{3/2}} \times \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma_u}{2\left(w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}\right)^{1/2}}\right)\right] \right\} \\ - x_{\text{ex}} \frac{\sigma_{\text{as}}}{\sigma_{\text{es}}} \beta \left\{ \frac{1}{w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}} - \frac{\gamma_d \sqrt{\pi} \exp\left[\gamma_d^2/4\left(w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}\right)\right]}{2\left(w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}\right)^{3/2}} \times \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma_d}{2\left(w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}\right)^{1/2}}\right)\right] \right\}, \tag{9}$$

式中,  $\tau_{0u}, \tau_{0d}$  分别为激光上下能级的固有寿命,  $w_u, \gamma_u, w_d, \gamma_d$  为激光上能级的离子间相互作用的描述参量.  $w_u, \gamma_u$  与浓度的关系可由 (2') 式得出,  $w_d, \gamma_d$  与浓度的关系可由 (2) 式得出.

联立 (6) (7) (8) 式, 得脉冲抽运下有

$$N_{\text{pul}} \propto x_{\text{ex}} \left\{ \frac{1}{w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}} \left[1 - \exp\left(-\left(w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}\right)T - \gamma_u \sqrt{T}\right)\right] - \frac{\gamma_u \sqrt{\pi} \exp\left[\gamma_u^2/4\left(w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}\right)\right]}{2\left(w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}\right)^{3/2}} \right. \\ \times \left. \left[ \operatorname{erf}\left(\sqrt{w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}}\left(\sqrt{T} + \frac{\gamma_u}{2\left(w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}\right)}\right)\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma_u}{2\left(w_u + \frac{1}{\tau_{0u}}\right)^{1/2}}\right) \right] \right\} \\ - x_{\text{ex}} \beta \frac{\sigma_{\text{as}}}{\sigma_{\text{es}}} \left\{ \frac{1}{w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}} \left[1 - \exp\left(-\left(w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}\right)T - \gamma_d \sqrt{T}\right)\right] - \frac{\gamma_d \sqrt{\pi} \exp\left[\gamma_d^2/4\left(w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}\right)\right]}{2\left(w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}\right)^{3/2}} \right. \\ \times \left. \left[ \operatorname{erf}\left(\sqrt{w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}}\left(\sqrt{T} + \frac{\gamma_d}{2\left(w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}\right)}\right)\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\gamma_d}{2\left(w_d + \frac{1}{\tau_{0d}}\right)^{1/2}}\right) \right] \right\}. \tag{10}$$

3. 结果和讨论

3.1 四能级系统 Nd:YAG 中 Nd<sup>3+</sup> 离子最佳掺杂浓度

Nd<sup>3+</sup> 离子由 <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> 至 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 的跃迁, 可产生 1.06 μm 的激光, 为四能级系统, 由实验测得<sup>[13]</sup> 1.8at% Nd:YAG 激光晶体纤维的荧光衰减曲线,  $\tau_0 = 0.24\text{ms}$ <sup>[13]</sup>, 拟合得  $\gamma = 30\text{s}^{-1/2}$ ,  $w = 2450\text{s}^{-1}$ . 并根据 (2') 式计算出  $\gamma_0 = 1670\text{s}^{-1/2}$ ,  $w_0 = 7.6 \times 10^6\text{s}^{-1}$ , 将  $\gamma_0, w_0$  代入 (4') 式中, 得在连续抽运条件下激光上能级布居数与 Nd<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的关系, 见图 2.

由图 2 可见, 连续抽运条件下, 由 (4') 式计算得出 Nd<sup>3+</sup> 离子在 YAG 晶体中最佳掺杂浓度为 1.9at%, 而实验值约为 1.1at%<sup>[14]</sup>, 计算值与实验值

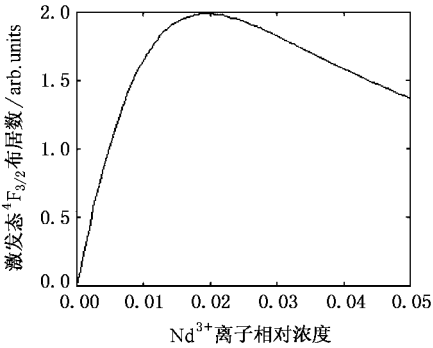


图 2 四能级系统 Nd:YAG 在连续抽运条件下激发态 <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> 能级布居数与 Nd<sup>3+</sup> 离子相对浓度的关系

较接近. 差异可能主要来源于浓度的测量方法不一致, 有的为试样生长时的熔融浓度, 有的为对成品的

测量浓度.而测量浓度的方法也不尽一致.例如,有用质子激发 x 射线荧光分析(PIXE),有用电子探针显微分析(EPMA),不同方法测量出的浓度差异较大.文献 13 中的浓度为熔融浓度,文献 14 对浓度的测量方法未详细表述.其次,实验测试掺杂浓度为样品的平均值,而测荧光衰减时被激发的不可能为全部样品.另外,实验测荧光衰减曲线的最大荧光强度可能精度不够.

将  $\gamma_0, w_0$  代入(2')式中,并代入(6)式,得脉冲抽运条件下  $\text{Nd}^{3+}$  离子 $^4\text{F}_{3/2}$ 态矩形脉冲过后瞬间布居数随  $\text{Nd}^{3+}$  离子掺杂浓度的关系,见图 3.

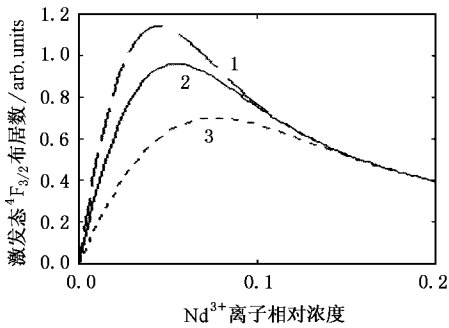


图 3 四能级系统 Nd:YAG 在脉冲抽运条件下激发态 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级布居数与  $\text{Nd}^{3+}$  离子相对浓度的关系(脉冲宽度:曲线 1 为  $60\mu\text{s}$ ,曲线 2 为  $40\mu\text{s}$ ,曲线 3 为  $20\mu\text{s}$ )

由图 3 可见,脉冲抽运条件下,  $\text{Nd}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度随脉冲宽度的不同而不同.脉冲宽度  $T$  分别为  $60\mu\text{s}$ ,  $40\mu\text{s}$ ,  $20\mu\text{s}$  时,  $\text{Nd}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度分别为  $4.5\text{at}\%$ ,  $5.5\text{at}\%$ ,  $8\text{at}\%$ , 即脉冲宽度越窄,可掺杂的激活离子浓度越大.从理论上讲,当系统所处其他条件相似,激励为一个  $\delta$  脉冲,由于  $\delta$  脉冲宽度无限窄,所以,  $\delta$  脉冲激励后激光上能级来不及发生交叉弛豫等浓度猝灭,故当激活离子浓度越高时,上能级的布居数越大,该系统的输出效率越高,故对于  $\delta$  脉冲激励的四能级系统,激活离子的最佳掺杂浓度为  $100\text{at}\%$ .而实际激励脉冲有一定的宽度,脉冲宽度越长,激发态发生交叉弛豫等能量转移的效应越大,故系统在一定宽度脉冲抽运的情况下,其最佳掺杂浓度应为  $100\text{at}\%$  至连续抽运条件下最佳掺杂浓度之间的一个值,且随脉冲宽度增加,最佳掺杂浓度减小.故图 3 所示的结果也是合理的.

3.2 准四能级系统 Tm, Tb :LiYF<sub>4</sub> 中  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度

$\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Tb}^{3+}$  离子的相互作用见图 4.  $^3\text{H}_4$  与

$^3\text{F}_4$  的能级固有寿命可由下式计算:

$$\tau_{0i} = \frac{1}{\sum_j A_{ij} + \omega_{i,i-1}}$$
 式中, 辐射跃迁概率  $A_{ij}$  文献 16 中有详细报道, 无辐射跃迁速率  $\omega_{i,i-1}$  可根据实验归纳近似:

$$\omega_{i,i-1} = \omega_0 \exp(-\alpha \Delta E_{i,i-1}).$$
  $\omega_0, \alpha$  是只与基质晶体有关的参数.对于  $\text{LiYF}_4$  晶体  $\alpha = 3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}$ ,  $\omega_0 = 0.64 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  [19], 由上两式计算得  $^3\text{H}_4$  与  $^3\text{F}_4$  的能级固有寿命分别为  $1.4\text{ms}$ ,  $9.3\text{ms}$ .

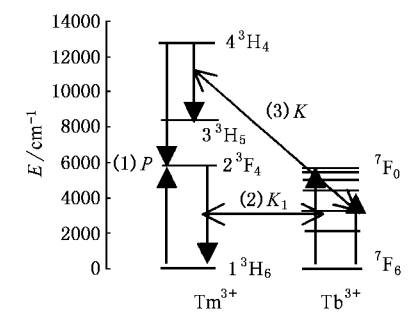


图 4  $\text{LiYF}_4$  晶体中  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能级结构和跃迁示意图

根据单掺  $1\text{at}\% \text{ Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$  的实验测得  $^3\text{H}_4$  荧光衰减曲线 [5], 拟合出  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$  离子相互作用的描述参量  $\gamma_1 = 4.4\text{s}^{-1/2}$ ,  $w_1 = 55\text{s}^{-1}$ . 并根据(2')式计算出  $\gamma_{10} = 440\text{s}^{-1/2}$ ,  $w_{10} = 5.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . 根据  $1\text{at}\% \text{ Tm}$ ,  $1\text{at}\% \text{ Tb}:\text{LiYF}_4$   $^3\text{H}_4$  荧光衰减曲线 [5], 拟合出  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  相互作用的总描述参量  $\gamma = 29.5\text{s}^{-1/2}$ ,  $w = 588\text{s}^{-1}$ . 将  $\gamma, w, \gamma_{10}, w_{10}$  代入(2'')式, 得  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  离子相互作用的描述参量  $\gamma_{20} = 2.51 \times 10^3 \text{ s}^{-1/2}$ ,  $w_{20} = 5.33 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . 根据  $1\text{at}\% \text{ Tm}$ ,  $1\text{at}\% \text{ Tb}:\text{LiYF}_4$   $^3\text{F}_4$  荧光衰减曲线 [5], 拟合出对应  $^3\text{F}_4$  态  $\text{Tm}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  之间的作用参量  $\gamma = 56.6\text{s}^{-1/2}$ ,  $w = 1.789 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ , 代入(2)式, 得  $\gamma_0 = 5.66 \times 10^3 \text{ s}^{-1/2}$ ,  $w_0 = 1.789 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

激发态的平均寿命可用下式表示 [15]:

$$\tau_m = \frac{\int_0^\infty N(t) dt}{N(0)}.$$

联合(1)式, 积分得

$$\tau_m = \frac{1}{w + \frac{1}{\tau_0}} - \frac{\gamma \sqrt{\pi} \exp\left[\gamma^2/4\left(w + \frac{1}{\tau_0}\right)\right]}{2\left(w + \frac{1}{\tau_0}\right)^{3/2}}$$

$$\times \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\gamma}{2 \left( w + \frac{1}{\tau_0} \right)^{1/2}} \right) \right]. \quad (11)$$

对于  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_4$  能级,设单掺  $\text{Tm}^{3+}$  时其平均寿命为  $\tau_{\text{mSin}}$  则

$$1/\tau_{\text{mSin}} = A_{41} + A_{42} + A_{43} + \omega_{43} + P, \quad (12)$$

式中  $P$  为  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间的交叉弛豫概率.

设双掺时,  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_4$  能级平均寿命为  $\tau_{\text{mCo}}$ , 则

$$1/\tau_{\text{mCo}} = A_{41} + A_{42} + A_{43} + \omega_{43} + P + K, \quad (13)$$

$K$  为  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_4$  态至  $\text{Tb}^{3+}$  离子的转移概率.

$^3\text{H}_5$  至  $^3\text{F}_4$  能级间隔十分小,无辐射跃迁概率十分大,设  $^3\text{H}_5$  能级布居数全部迅速跃迁至  $^3\text{F}_4$ , 则能级  $^3\text{H}_4$  至能级  $^3\text{F}_4$  总的量子效率  $\beta$  为

$$\beta = \frac{A_{43} + A_{42} + \omega_{43} + 2P}{A_{43} + A_{42} + \omega_{43} + P + A_{41} + K}. \quad (14)$$

联立(12)(13)(14)式得

$$\beta = \frac{2/\tau_{\text{mSin}} - 2A_{41} - A_{42} - A_{43} - \omega_{43}}{1/\tau_{\text{mCo}}}. \quad (15)$$

将  $\gamma_{10}$ ,  $w_{10}$  代入(2')式,得  $\gamma_{\text{sin}} = \gamma_{10} x_{\text{Tm}}$ ,  $w_{\text{sin}} = w_{10} x_{\text{Tm}}^2$ , 代入(11)式得单掺  $\text{Tm}^{3+}$  离子时,  $^3\text{H}_4$  能级的平均寿命  $\tau_{\text{mSin}}$  将  $\gamma_{10}$ ,  $w_{10}$ ,  $\gamma_{20}$ ,  $w_{20}$  代入(2'')式,并代入(11)式,得双掺  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  离子时,  $^3\text{H}_4$  能级的平均寿命  $\tau_{\text{mCo}}$ . 根据(15)式,得  $^3\text{H}_4$  能级至  $^3\text{F}_4$  能级的总量子效率  $\beta$ , 见图 5. 由文献知,单掺  $\text{Tm}^{3+}$  时,  $\beta$  值可以在  $0.1^{[17]}$  (浓度极低,不考虑  $\text{Tm}^{3+}$  离子之间的交叉弛豫作用)至  $1.5\text{--}2^{[18]}$  (浓度高时,浓度大于 5at%,交叉弛豫作用较显著). 曲线 1 与实验值十分接近. 由曲线 2、3 可见,加入  $\text{Tb}^{3+}$  离子后,  $^3\text{H}_4$  能级有一部分布居数转移至  $\text{Tb}^{3+}$ , 故  $\beta$  值降低.  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度越大,  $\beta$  值降低越多.

由文献[5]知对应  $1.45\mu\text{m}$  的激光,  $\sigma_{\text{as}}/\sigma_{\text{es}} = 0.38$  根据上述值,利用(9)式,得图 6—8. 图 6 为连续抽运条件下,  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^3\text{H}_4$  态至  $^3\text{F}_4$  态的净跃迁数与  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的关系. 由图中可见,  $\text{Tb}^{3+}$  离子加入,可以使下能级布居数转移至  $\text{Tb}^{3+}$ , 起到抽空下能级  $^3\text{F}_4$ , 减弱该处的瓶颈效应的作用,从而使上能级至下能级的净跃迁数增加,降低阈值,提高激光输出特性. 但  $\text{Tb}^{3+}$  离子也并非越多越好. 这是由于  $\text{Tb}^{3+}$  离子的加入,还引起了激光上能级  $^3\text{H}_4$  寿命的降低,从而使上能级至下能级的净跃迁数降低,增加阈值,降低激光输出特性. 故对一定浓度的  $\text{Tm}^{3+}$  离子,  $\text{Tb}^{3+}$  离子有最佳掺杂浓度值. 当  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度为

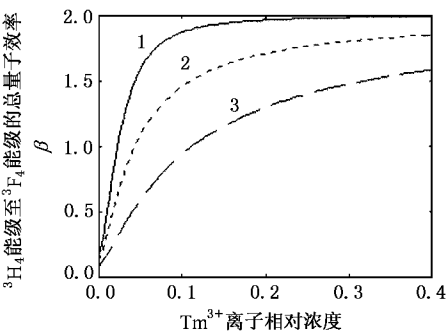


图 5  $^3\text{H}_4$  能级至  $^3\text{F}_4$  能级的总量子效率  $\beta$  与  $\text{Tm}^{3+}$  离子相对浓度的关系 ( $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度: 曲线 1 为 0.0at%, 曲线 2 为 0.3at%, 曲线 3 为 1.0at%)

1at%、3at%、5at% 时,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度分别为 0.22at%、0.34at%、0.49at%. 文献[5]利用四能级阈值公式,定义了“有效寿命”,计算得  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度为 1at% 时,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为 0.32at% 左右. 由图 5 知,当  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度为 1at% 时,  $\beta = 0.53$ . 加入  $\text{Tb}^{3+}$  离子后,由于  $^3\text{H}_4$  能级上部分布居数转移至  $\text{Tb}^{3+}$  离子,  $\beta$  降低. 由(15)式计算得,当  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度为 0—2at% 时,  $\beta$  值在 0.53—0.2 之间. 而文献[5]计算时作了  $\beta = 1$  的简化近似,夸大了  $^3\text{F}_4$  态的瓶颈效应,故  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂浓度计算值偏高. 把  $\beta = 1$  代入(9)式,则计算得  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为 0.38at%, 与文献[4]所得结果较一致. 文献[20]利用速率方程计算  $\text{Tm}$ ,  $\text{Tb}:\text{LiYF}_4$  晶体  $1.45\mu\text{m}$  激光的准四能级系统的最佳掺杂浓度时,也考虑了  $\beta$  值随  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度变化的情况,计算得  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度为 1at% 时,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为 0.2at%, 结果与作者计算值相一致.

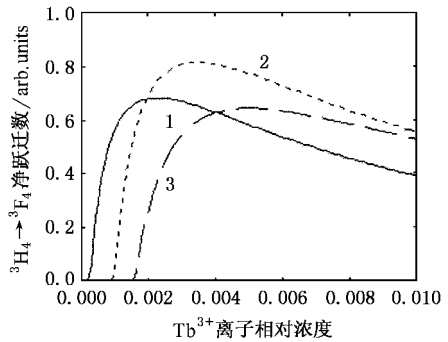


图 6 连续抽运下  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  净跃迁数与  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的关系 ( $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度: 曲线 1 为 1at%, 曲线 2 为 3at%, 曲线 3 为 5at%)

图 7 为连续抽运条件下,激光上能级至下能级的净跃迁数与  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的关系.由图中可见, $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度增加时, $\text{Tm}^{3+}$  离子之间交叉弛豫作用增加,下能级“瓶颈效应”增加,适当加入  $\text{Tb}^{3+}$ ,可提高  $\text{Tm}^{3+}$  离子的掺杂浓度.当  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度为 0at%, 0.1at%, 0.3at%, 1at% 时, $\text{Tm}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度分别为 0.40at%, 1.25at%, 2.18at%, 3.35at%.

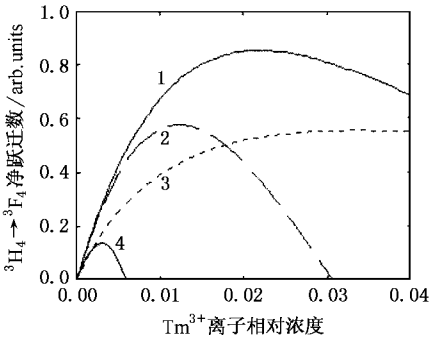


图 7 连续抽运下  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  净跃迁数与  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的关系(  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度:曲线 1 为 0.3at%, 曲线 2 为 0.1at%, 曲线 3 为 1at%, 曲线 4 为 0at% )

图 8 为连续抽运条件下激光上能级至下能级的净跃迁数与  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的关系.由图中可见,对于 1.45 $\mu\text{m}$  的  $\text{Tm}:\text{Tb}:\text{LiYF}_4$  准四能级系统,晶体的最佳掺杂浓度为 2.42at%  $\text{Tm}$ , 0.21at%  $\text{Tb}$ .

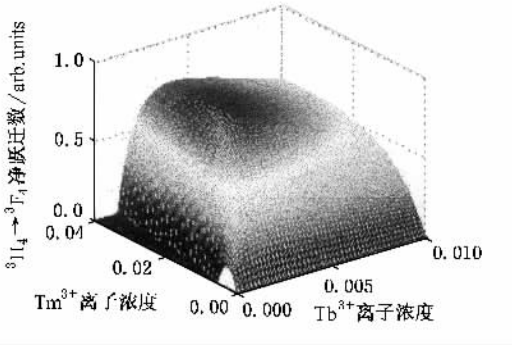


图 8 连续抽运下  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  净跃迁数与  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的关系

对于脉冲抽运情况下, $\text{Tm}^{3+}$  离子之间的交叉弛豫对于激光的阈值与输出效率的影响不如对连续抽运激光系统影响大,上能级寿命的缩短对激光的阈值与输出效率的影响也不如对连续抽运激光系统影响大.故  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度,  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度都可以相应的提高.图 9—11 为脉冲宽度 40 $\mu\text{s}$  时,激光上能级至下能级的净跃迁数与  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的关系.由图 9, 10 中可见,当  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度分别为

0at%, 0.3at%, 1at%, 2at%, 5at% 时,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度分别为 4.04at%, 7.27at%, 11.72at%, 14.55at%, 15.76at%. 当  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度分别为 5at%, 10at%, 15at%, 20at% 时,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度分别为 1.30at%, 1.64at%, 1.86at%, 2.12at%. 由图 11 得 40 $\mu\text{s}$  脉冲抽运下,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度分别为 14.14at%  $\text{Tm}^{3+}$ , 1.82at%  $\text{Tb}^{3+}$ .

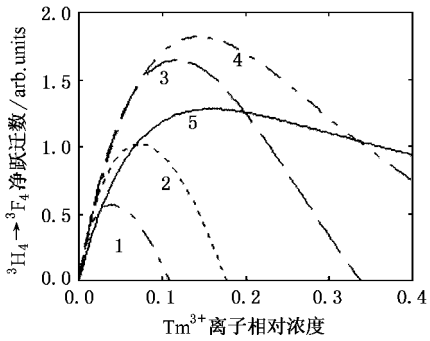


图 9 脉冲抽运下  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  净跃迁数与  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度的关系(  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度:曲线 1 为 0at%, 曲线 2 为 0.3at%, 曲线 3 为 1at%, 曲线 4 为 2at%, 曲线 5 为 5at% )

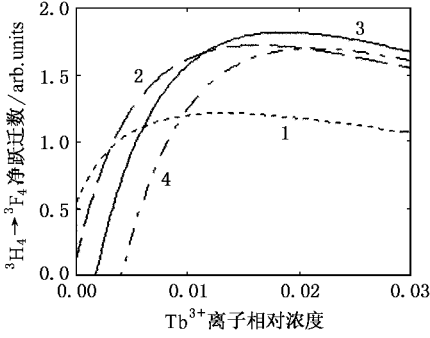


图 10 脉冲抽运下  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  净跃迁数与  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的关系(  $\text{Tm}^{3+}$  离子浓度:曲线 1 为 5at%, 曲线 2 为 10at%, 曲线 3 为 15at%, 曲线 4 为 20at% )

## 4. 结 论

根据荧光衰减曲线,  $\tau_0$  拟合出  $\gamma_0$ ,  $w_0$  等表征离子之间相互作用的参量,由此得出在连续与脉冲抽运条件下,激发态布居数与掺杂离子浓度的关系,从而得出四能级系统与准四能级系统中,激活离子的最佳掺杂浓度.对于  $\text{Nd}:\text{YAG}$  1.06 $\mu\text{m}$  激光,属四能级系统,连续抽运下离子最佳掺杂浓度计算值为

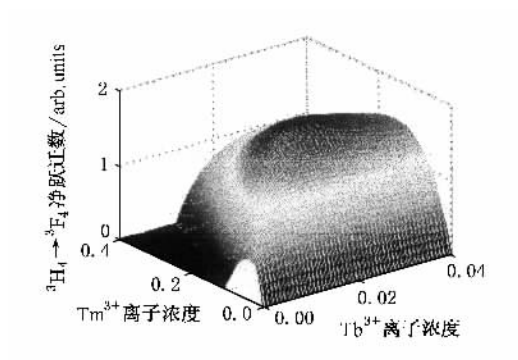


图 11 脉冲抽运下 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 净跃迁数与 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 离子浓度的关系

1.9at%, 实验值为 1.1at%, 其误差可能主要来源于浓度测试方法不同造成的差异. 对于  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $1.5\mu\text{m}$  的激光, 为准四能级系统,  $^3\text{F}_4$  能级存在“瓶颈效应”, 共掺  $\text{Tb}^{3+}$  离子, 使布居数转移至  $\text{Tb}^{3+}$ , 起到抽空下能级的作用. 但是  $\text{Tb}^{3+}$  离子的加入, 也影响了上能级的寿命.  $\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Tb}^{3+}$  离子存在最佳掺杂浓度. 连续抽运条件下,  $\text{LiYF}_4$  晶体中,  $\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Tb}^{3+}$  离子最佳掺杂浓度分别为 2.42at%, 0.21at%. 脉冲抽运下,  $\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为(脉冲宽度为  $40\mu\text{s}$ ) 14.14at%, 1.82at%, 最佳掺杂浓度的计算方法对优质激光晶体的开发具有指导意义.

- |  |   |
|--|---|
| <p>[ 1 ] Huang L L <i>et al</i> 1999 <i>Chin. phys.</i> <b>8</b> 449</p> <p>[ 2 ] Huang L L <i>et al</i> 1998 <i>Acta Phys. Sin.</i> <b>47</b> 1504 ( in Chinese ) 黄莉蕾等 1998 物理学报 <b>47</b> 1504 ]</p> <p>[ 3 ] Huang L L and Hong Z 2000 <i>Chin. phys.</i> <b>9</b> 31</p> <p>[ 4 ] Ermeneux F S and Goutaudier C <i>et al</i> 1997 <i>Opt. Mater.</i> <b>8</b> 83</p> <p>[ 5 ] Braud A <i>et al.</i> 1998 <i>IEEE. J. Quan. Elec.</i> <b>34</b> 2246</p> <p>[ 6 ] Zhang X X <i>et al</i> 1995 <i>Phys. Rev. B</i> <b>51</b> 9298</p> <p>[ 7 ] Fan T Y <i>et al</i> 1988 <i>IEEE. J. Quan. Elec.</i> <b>24</b> 924</p> <p>[ 8 ] Knowled D S and Jenssen H P 1992 <i>IEEE. J. Quan. Elec.</i> <b>28</b> 1197</p> <p>[ 9 ] Voron'ko Y K <i>et al</i> 1976 <i>Sov. Pyhs. JETP</i> <b>44</b> 251</p> <p>[ 10 ] Forster T 1948 <i>Ann. Phys. (N. Y.)</i> <b>2</b> 55</p> <p>[ 11 ] Burshtein A I 1972 <i>Sov. Phys. JETP</i> <b>35</b> 882</p> <p>[ 12 ] Caird J A Ramponi A J and Staver P R 1991 <i>J. Opt. Soc. Am. B</i> <b>8</b></p> | <p>1391</p> <p>[ 13 ] Huang L L <i>et al</i> 1994 <i>J. Zhejiang Uni. Scie.</i> <b>28</b> 584 ( in Chinese ) [ 黄莉蕾等 1994 浙江大学学报 <b>28</b> 584 ]</p> <p>[ 14 ] Kaiminski A A 1981 <i>Laser Crystals ; Their Physics and Properties</i> ( New York Springer-verlag Berlin Heidelberg ) p330.</p> <p>[ 15 ] Taylor M J 1967 <i>Phy. Soc. Proc.</i> <b>90</b> 487</p> <p>[ 16 ] Brian M W <i>et al</i> 1998 <i>J. Applied Physics</i> <b>83</b> 2772</p> <p>[ 17 ] Li C <i>et al</i> 1993 <i>OSA Proceeding Series</i> <b>15</b> 91</p> <p>[ 18 ] Huber G <i>et al</i> 1998 <i>IEEE. J. Quan. Elec.</i> <b>24</b> 920</p> <p>[ 19 ] Huang L L 1996 <i>Acta Opti. Sin.</i> <b>16</b> 1708 ( in Chinese ) 黄莉蕾等 光学学报 <b>16</b> 1708 ]</p> <p>[ 20 ] Hu X <i>et al</i> 2003 <i>Acta Opti. Sin.</i> <b>23</b> to be published ( in Chinese ) 胡晓等 2003 光学学报 <b>23</b> 待发表 ]</p> |
|--|---|



# Optimal concentration of active particles in four-level and quasi-four-level laser systems

Hu Xiao<sup>1,2)</sup> Hong Fang-Yu<sup>2)</sup> Wu Liang-Neng<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Physics ,Institute of Optics and Photonics ,Shanghai Jiaotong University ,Shanghai 200030 ,China )

<sup>2)</sup>( School of Fundamental Science and Education ,China Institute of Metrology ,Hangzhou 310034 ,China )

( Received 28 December 2001 ;revised manuscript received 18 February 2002 )

## Abstract

The population of the active levels in both CW and pulsed regimes as functions of the concentration of the active impurities is deduced by means of the luminescence decay curve. A method is proposed for the determination of the optimal concentration of active impurities with a view to maximizing net transition population from the upper laser energy level to the lower one for the four-level and quasi four-level system. For the four-level system ,the optimal concentration of  $\text{Nd}^{3+}$  ion in Nd :YAG is calculated and compared with the experimental results. For the quasi-four-level system ,the optimal concentration of  $\text{Tm}^{3+}$  , $\text{Tb}^{3+}$  ions are calculated to be 2.42 at% ,0.21 at% for CW regime and 14.14at% ,1.82at% for pulsed regime( the width of the pulse being 40  $\mu\text{s}$  )in  $\text{LiYF}_4$  crystal.

**Keywords :** population of active level , optimal concentration ,  $\text{Tm}^{3+}$  ,  $\text{Tb}^{3+}$  : $\text{LiYF}_4$  , four-level and quasi-four-level systems

**PACC :** 4255F , 4260