

研究工作报告

(內 部 資 料)

題 目：摻釹鎳酸鈣的熒光絕對量子效率

著 者：黃 永 楷 吳 光 照

中國科學院光學精密機械研究所上海分所

1965

摻鉍鎢酸鈣的熒光絕對量子效率

黃永楷 吳光照

(1965年6月)

測量了 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 單晶的兩個熒光帶的絕對量子效率。在室溫下用 0.58 微米的波長激發,測得中心波長為 1.06 微米和 0.9 微米兩個熒光帶的量子效率分別為 $\eta_{1.06} = 0.27$ 和 $\eta_{0.90} = 0.20$ 。用同樣方法測得羅達明 B 的熒光絕對量子效率為 0.90。表明所用方法沒有明顯的系統誤差。

(一) 引言

摻鉍鎢酸鈣是典型的一種激光工作物質,它的特点是效率高,振盪閾值低,易于在室溫下產生連續受激發射〔1,2〕,因而使用較廣。至于它的熒光特性已在文獻〔3-6〕中有過比較詳細的研究。但其熒光量子效率報導尚未見到。

本文敘述我們在室溫下測定 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 單晶熒光絕對量子效率的初步結果及對測量方法和結果的討論。

(二) 測量方法及裝置

我們知道, $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 的發光是各向異性的〔6〕。因此對於它的熒光量子效率的測定就應首先考慮這一特性,否則將會引起較大的誤差。為此目的,我們採用了積分球法〔7〕來完成這一測定,從而避免了這一困難。

其實驗裝置如圖 1 所示。圖中 S 為 1000 W 超高压汞燈,它經由單色光儀 M 分光後,取 0.58 微米的黃光射在樣品 E 上,後者置于內

徑为 100 毫米，內涂 MgO 的积分球中。

在測量激发光强 I_1 (用 MgO 板代替样品) 和未被样品吸收的残余光强 I_2 时，我們采用滤光片 F_1 (即 V G 9) 滤去荧光而透过激发光；測量荧光强度 I_3 时，則采用滤光片 F_2 (即 R G 8)，其作用恰好与 F_1 相反。图 I 中的 P_M 为光电倍增管 $\phi 2Y-22$ ， DM 为放大指示系統， H 、 T 为电源。考虑到 $CaWO_4: Nd^{3+}$ 的荧光光谱是一个极宽的荧光带，在求它的效率时必须采用

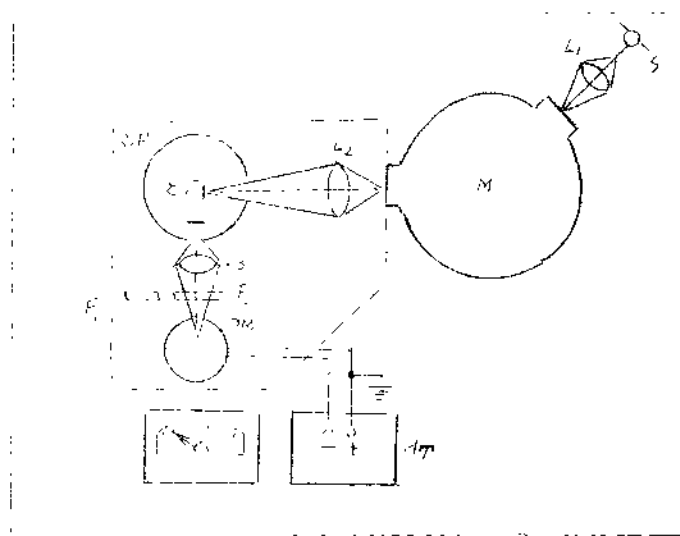


图 1 測定 $CaWO_4: Nd^{3+}$ 荧光量子效率的装置

它的平均波长。同时在注意到各种校正因素之后，我們得到发光体的荧光量子效率为：

$$\eta = \frac{1}{\lambda_0} \cdot \frac{I_3 t(\lambda_0) \xi(\lambda_0)}{I_1/R - I_2} \cdot \frac{\int \lambda \cdot E(\lambda) d\lambda}{\int \xi(\lambda) t(\lambda) E(\lambda) d\lambda}; \quad (1)$$

式中 λ 为波长， $\xi(\lambda)$ 为光电倍增管的光谱灵敏度， $t(\lambda)$ 为滤光片的光谱透过率， R 为 MgO 板的反射率， $E(\lambda)$ 为发光体的荧光能量分布。脚标“0”是对激发光而言的。

由于 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 单晶的发光是偏振的, 因此对 $E(\lambda)$ 的测定亦需将样品置于积分球中来进行。但这时的困难是光振弱, 为此我们采用了光栅强光分光计〔8〕来完成这一荧光光谱的测定。所得结果如图2所示。

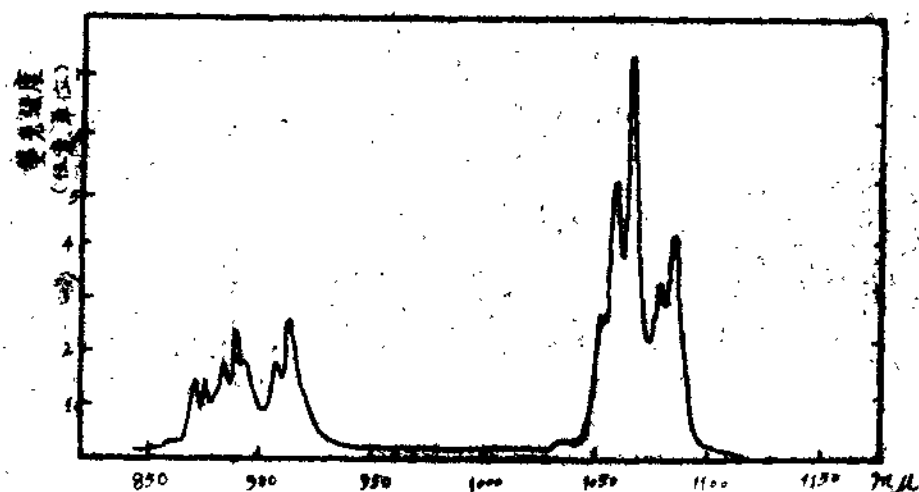


图2 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 的荧光光谱

利用上述方法, 我们初步测定了含钕量约为1% (Ca与Nd原子数之比) 的 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 单晶的两个荧光带的荧光量子效率, 得到 $\eta_{0.90}=0.20\pm0.04$ ($^4\text{F}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{9/2}$, 0.90微米) 和 $\eta_{1.06}=0.27\pm0.05$ ($^4\text{F}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{11/2}$, 1.06微米)

当我们分析误差时, 发现光电倍增管的光谱灵敏度引入的误差很大。为了避开这种影响, 后来我们曾用高莱池 (英国 Unicam 出品) 来代替光电倍增管对以上结果进行核时, 得到 $\eta_{0.90+1.06}=0.53\pm20\%$ 。两者基本上符合。当然, 这里的问题是高莱池的灵敏度不如光电倍增管那么高, 因此为了提高进入接收器的光强, 我们没有采用分光系统, 而用一时交叉 (“正交”) 滤光片来进行测量的。光源用的是 Osram-200W 超高压汞灯, 并用 CuSO_4 饱和溶液加 MC-16 黄色滤光片来选择 0.58 微米的激发光, 而交叉滤光片则是用的

V G 9 和 R G 8 加 1 4 m m 厚的水层。

(二) 验证——罗达明 B 的 η 值

为了全面地验证用积分球法测定荧光量子效率的正确性,我们也对有机荧光染料罗达明 B 的荧光量子效率用同样的方法进行了测量,得到的结果与公认值十分接近。测量中首先需要考虑的问题是避免发光的浓度猝灭和减弱荧光的再吸收的影响。(从图 3 可以看到,罗达明 B 的吸收光谱和发光光谱间有着部分的重迭。)因此,我们试用低浓度 1×10^{-4} g/ml $\sim 1 \times 10^{-5}$ g/ml 或更稀的溶液来进行测量,并把液池做得尽可能的小而薄(但保证足够的信号强度)。用汞线 4358 埃来激发,它远离荧光带而便于用滤光片(O G 4 和 B G 5)分离。测量中除了需对探测系统的光谱灵敏度和滤光片的光谱透过率进行校正以外,还需将液池的非激活吸收(约 7%)加以扣除。温度猝灭尚不明显〔9〕(我们未进行温度猝灭校正)。

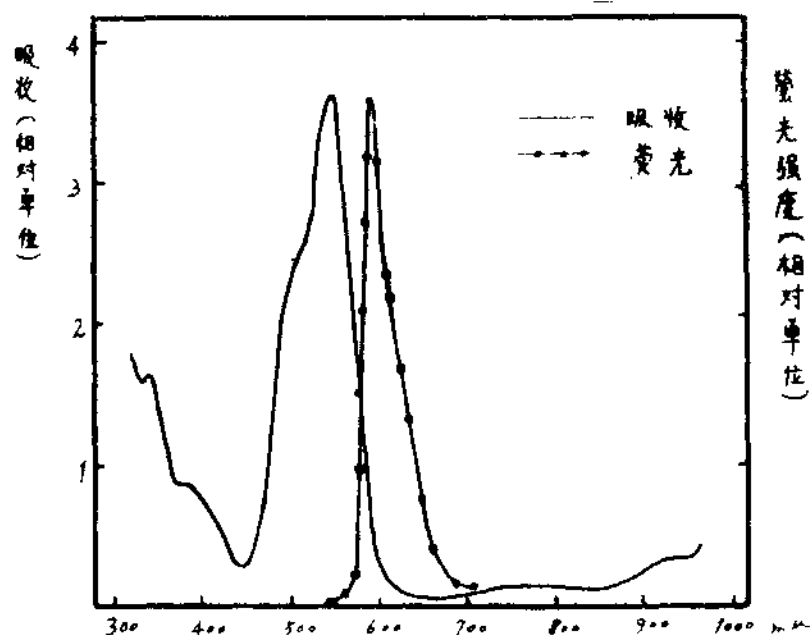


图 3 罗达明 B 甘油溶液的吸光度和荧光光谱

在完成上述手續之后，我們得到的关于罗达明 B 甘油溶液的結果列入表 1 中，同时也列出其他作者的結果。

濃度 (g/ml)	5×10^{-5}	1×10^{-4}	4×10^{-4}	Аленцев	Weber
荧光平均波长(mμ)	600	~600	~600	600	
量子效率	0.94	0.91	0.91	0.87	0.89

注：(1)液池为 < 1.5 毫米直径的球状体（置于积分球内）；

(2)測量时的室内温度 29°C ，激发光波长 $4358 \text{ \AA}$ 。

以上結果很好地与 M. H. Аленцев [10]，B. И. Вавилов [9] 及 Weber [11] 等的結果相符合。从而表明我們所用的积分球法沒有明显系統誤差。

四 討 論

通过以上实验和證証，我們測得 $\text{CaWO}_4:\text{Na}^{3+}$ 的 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 两荧光帶的量子效率之和已占 47%，但还存在 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ， $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}$ 两个长波段的荧光帶 [5]，它們由于条件所限尚未被測定，但从弛豫譜的温度猝灭知道这种荧光材料有很高的热激活能 $h\nu = 1.3 \times 10^{-12}$ 尔格 [6]，我們設想，另外两能級的效率亦可能較高。

就測量方法而論，积分球法有以下优点：

- (1) 它可以消除荧光的各向异性对量子效率測定的影响；
- (2) 方法简单，勿需測定样品的透过、反射、散射的损失，因而累积誤差較小；

(3) 对样品的加工要求不高。

但也有以下缺点：

- (1) 积分球減弱了輸出光强，故需提高光源强度和接收系統的灵敏度；

(2) 对于控制与调节样品的温度来说还是比较麻烦的事。

本工作得到了刘顺福同志的热情支持与帮助；孙敬贤同志帮助测定了光电倍增管的相对光谱灵敏度，特此致谢。

参 考 文 献

- (1) L. F. Johnson, G. D. Boyd, K. Nassau, R.R. Soden. Proc. IRE, 50, 213 (1962).
- (2) А. А. Каминский, Л. С. Корниченко, Г. В. Максимова, В. В. Осико, А. М. Прохоров, Г. П. Шипуло, ЖЭТФ, 49 вып. 1 (7), 31, (1965)
- (3) L. F. Johnson, J. Appl. Phys., 34, 897 (1963)
- (4) L. F. Johnson, R. A. Thomas, Phys. Rev., 131, 2038 (1963)
- (5) Я. Э. Карисс, А. М. Морозова, Л. П. Феофилов. Сп. и спектр., 17 827 (1964)
- (6) 掺铈磷酸钙发光性能 (本次会议上宣读报告)。
- (7) 黄永楷, 李宏章, 受激光发射论文汇编 I, 吕大元主编 第 257 页, 1964。
- (8) 刘顺福, 陈愈熾, 吳金康, 测定发光参数用的光栅强光分光计 (将发表)
- (9) 辽夫申, 液体和固体的光致发光, 許少鴻, 張志三譯科学出版社 1958。
- (10) М. Н. Аленцев, Труды. Физ. Инсты. А. Н СССР, 5 501 (1950)
- (11) G. Weber, F. W, J. Teals. Trans. Faraday, Soc. 53, 646 (1967)