

Ho³⁺ 离子及 HoP₅O₁₄ 晶体的光谱性质*

苏 箐 王庆元 武士学

(中国科学院长春应用化学研究所)

Spectroscopic properties of Ho³⁺ ion and HoP₅O₁₄ crystals

Su Qiang, Wang Qingyuan, Wu Shixue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

提要: 根据 HoP₅O₁₄ 的吸收光谱和荧光光谱, 用 Judd-Ofelt 理论计算了 Ho³⁺ 的强度参数。并计算了激发能级的辐射跃迁速率、辐射寿命、荧光分支比和积分发射截面等光谱参数。

关键词: 光谱, 五磷酸钬, 稀土

关注。本文研究了 HoP₅O₁₄ 晶体的光谱性质, 有助于了解它作为激光材料的可能性。

一、引言

Ho³⁺ 离子是常用于激光晶体的稀土离子之一, 在稀土离子中, Ho³⁺ 具有最多的受激发射的通道(共有 12 个通道)^[1], 从 0.551 μm 的可见区 (⁵S₂ → ⁵I₈) 至 3.914 μm 的近红外区 (⁵I₅ → ⁵I₆) 都可实现激光发射。其中一些激光波长还位于大气窗口和在光纤中传输的低损耗区域, 因此, Ho³⁺ 激光器在激光测距和光纤通讯中的可能应用引起了人们的

二、实验结果与讨论

将 Ho₂O₃ 溶于 H₃PO₄ 中, 在金坩埚内加热生长出 HoP₅O₁₄ 晶体, 用 UV-360 型分光光度计测量了室温下的吸收光谱, 晶片厚度为 0.521 mm, (见图 1); 用 MPF-4 型荧光光度计测量了紫外和可见区的激发光谱和荧光光谱(见图 2)。

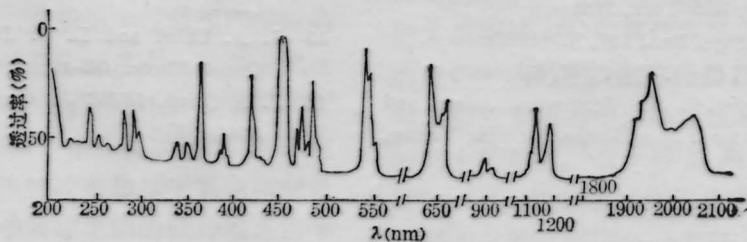


图 1 HoP₅O₁₄ 晶体室温时的吸收光谱

收稿日期: 1988 年 2 月 8 日。

* 国家自然科学基金资助项目。

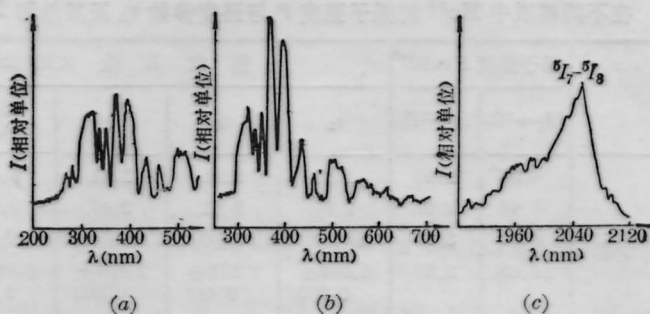


图2 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 晶体室温下的激发光谱(a)与荧光光谱(b)、(c)
(a) $\lambda_{EM}=560\text{ nm}$; (b) $\lambda_{EX}=266\text{ nm}$; (c) $\lambda_{EX}=365\text{ nm}$

表1 HoP_5O_4 晶体中的 Ho^{3+} 振子强度 P 与强度参数 τ_λ 和 Ω_λ

跃迁	光谱范围(cm^{-1})	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$\rho_{\text{exp}} \times 10^6$	$P_{\text{cal}} \times 10^6$
$^5I_8 \rightarrow ^5I_7$	4780~5380	5133.5	1.11	$\begin{cases} P_{ed}=1.18 \\ P_{md}=0.56 \end{cases}$
$\rightarrow ^5I_6$	8300~8860	8680.1	0.66	0.88
$\rightarrow ^5I_5$	10900~11300	11223	0.16	0.16
$\rightarrow ^5F_5$	15100~15900	15600	1.87	2.10
$\rightarrow ^5S_2, ^5F_4$	18100~19000	18622	3.27	2.98
$\rightarrow ^5F_3$	20280~21060	20661	1.35	0.98
$\rightarrow ^5F_2$	20940~21340	21143	0.65	0.56
$\rightarrow ^3K_8$	21220~21680	21390	0.32	0.62
$\rightarrow ^5G_6$	21680~23000	22172	7.44	7.52
$\rightarrow ^5G_5$	23000~24400	24010	1.91	1.70
$\rightarrow ^5G_4$	25600~26180	25974	0.33	0.24
$\rightarrow ^3K_7$	26100~26400	26212	0.093	0.16
$\rightarrow ^3H_5, ^3H_6, ^5G_2$	27250~28320	27624	2.67	2.16
$\rightarrow ^3L_9, ^5G_3$	28320~29500	28986	0.72	0.71
$\rightarrow ^3K_6, ^3F_4$	29500~30600	30030	0.48	0.52
$\rightarrow ^3L_8, ^3M_{10}$	33500~34500	34129	0.65	0.70
$\rightarrow (^5G, ^5D, ^3G)_4$	34300~35400	34843	1.26	1.64
$\rightarrow (^5D_3, ^3G_3, ^3H_4)$ $\rightarrow (^3F_2, ^1L_3, ^3G_5)$	35400~36800	35971	1.41	1.27

平均根方误差(rms)

2.96×10^{-7}

$$\Omega_2 = 1.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\tau_2 = 2.33 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

$$\Omega_4 = 1.40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\tau_4 = 2.25 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

$$\Omega_6 = 1.46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\tau_6 = 2.34 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

$$\Sigma \Omega_\lambda = 4.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\Sigma \tau_\lambda = 6.92 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

2.1 Ho^{3+} 在 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中的吸收光谱、振子强度与强度参数

利用吸收光谱求得实验的振子强度 P_{exp} , 按 Judd-Ofelt 理论^[2,3], 用最小二乘法的计算程序从 18 个 $^5I_8 \rightarrow ^{2S'+1}L_{J'}$ 的跃迁按公式(1)以计算机求出三个强度参数 Ω_λ 和

计算的振子强度 P_{cal} (见表 1):

$$P_{ed} = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda | \langle f^N(S, L) J \rangle \times \| U^{(\lambda)} \| f^N(S', L') J' \rangle |^2 \quad (1)$$

其中 σ 是跃迁的波数 (cm^{-1}), n 是 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$

表2 在不同基质中 Ho^{3+} 的振子强度 P 与强度参数 τ_λ 及其总和 $\Sigma\tau_\lambda$

体 系	振子强度 $P \times 10^6$		强 度 参 数 $\times 10^9 \text{cm}$					折射率 n
	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	$^5I_8 \rightarrow ^3H_4$	τ_2	τ_4	τ_6	$\Sigma\tau_\lambda$ (J-O 法)	$\Sigma\tau_\lambda$ (本法)	
(1) $\text{LaF}_3:\text{Ho}^{3+}$ [10]	4.35	1.48	1.86	2.21	1.41	5.48	5.25	1.6
(2) $\text{HoP}_2\text{O}_{14}$	7.44	2.67	2.34	2.21	2.47	7.02	7.66	1.6
(3) $\text{HClO}_4\text{-DClO}_4$ [11]	6.00	3.24	0.47 ± 0.18	4.05 ± 0.21	3.96 ± 0.21	8.48 ± 0.6	7.94	
(4) $\text{HoCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ [12]	10.49	3.58	3.689 ± 0.303	2.872 ± 0.448	2.424 ± 0.303	8.985 ± 1.054	9.72	1.3288
(5) $\text{HoCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{-CH}_3\text{OH}$ [12]	11.58	3.82	3.847 ± 0.303	3.570 ± 0.435	2.754 ± 0.303	10.171 ± 1.041	10.35	1.3288
(6) $[\text{HoW}_{10}\text{O}_{35}]^{7-}$ [13]	12.83	—	4.55 ± 0.17	3.02 ± 0.25	3.26 ± 0.18	10.83 ± 0.6	11.20	
(7) $\text{HoCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [12]	14.25	4.64	6.179 ± 0.148	2.531 ± 0.229	2.167 ± 0.148	10.877 ± 0.525	12.18	1.3610
(8) $\text{HoCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [12]	15.24	4.64	6.192 ± 0.404	2.894 ± 0.606	2.234 ± 0.404	11.32 ± 1.414	12.48	1.3610
(9) $\text{YAlO}_3:\text{Ho}^{3+}$ [10]	7.45	2.52	3.91	5.12	3.29	12.32	7.48	1.96
(10) $\text{HoCl}_3\text{-n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ [12]	16.88	5.28	7.173 ± 0.192	3.285 ± 0.274	2.437 ± 0.192	12.895 ± 0.658	13.78	1.3854
(11) $\text{HoCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{-n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ [12]	17.60	5.54	7.104 ± 0.534	3.449 ± 0.794	2.601 ± 0.534	13.154 ± 1.862	14.32	1.3854
(12) $\text{Ho}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2$ [13]	14.16	—	4.63 ± 0.14	3.80 ± 0.20	5.20 ± 0.14	13.63 ± 0.48	12.00	
(13) $\text{Ho}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})$ [13]	17.48	—	6.39 ± 0.06	3.86 ± 0.09	4.34 ± 0.07	14.59 ± 0.22	14.02	
(14) $15\text{BaO}\cdot 85\text{TeO}_2:\text{Ho}^{3+}$ 玻璃[14]	35.77	—	14.332 ± 0.647	6.164 ± 1.183	4.570 ± 0.430	25.066 ± 2.26	25.10	2.10
(15) $20\text{Na}_2\text{O}\text{-}80\text{TeO}_2:\text{Ho}^{3+}$ 玻璃[14]	41.27	—	16.822 ± 0.534	6.842 ± 0.794	3.442 ± 0.497	27.107 ± 1.825	28.43	2.15
(16) $35\text{ZnO}\cdot 65\text{TeO}_2:\text{Ho}^{3+}$ 玻璃[14]	39.01	—	14.997 ± 0.676	7.887 ± 1.234	4.667 ± 0.450	27.551 ± 2.36	27.06	2.036

的折射率 (1.60), $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle$ 是单位张量算符的约化矩阵元[4]。

对表 1 中的 $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ 跃迁, 除了考虑电偶极跃迁的振子强度 P_{ed} 以外, 因为此跃迁符合磁偶极跃迁的选择规则: $\Delta J=0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$), $\Delta L=0, \Delta S=0$, 故还考虑其磁偶极跃迁的振子强度 P_{md} 的贡献。按文献 [5] 计算 P_{md} 值。

从表 1 可见, 求出的三个强度参数分别为: $\Omega_2=1.45 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_4=1.40 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_6=1.46 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, 或 $\tau_2=2.33 \times 10^{-9} \text{cm}$, $\tau_4=2.25 \times 10^{-9} \text{cm}$, $\tau_6=2.34 \times 10^{-9} \text{cm}$, $\Sigma\tau_\lambda=6.92 \times 10^{-9} \text{cm}$ 。由此求得的振子强度计算值 P_{cal} 与实验值符合较好, 平均根方误差 (r. m. s.) 为 2.96×10^{-7} 。

2.2 Ho^{3+} 离子的振子强度 P 与强度参

数的总和 $\Sigma\tau_\lambda$ 的关系

如果连同文献已报道的其他 15 个 Ho^{3+} 体系的强度参数 τ_λ 及其总和 $\Sigma\tau_\lambda = \tau_2 + \tau_4 + \tau_6$ 与振子强度 P 加以对比 (见表 2), 就可以看出 P 与 $\Sigma\tau_\lambda$ 之间存在直线关系 $P = a\Sigma\tau_\lambda + b$, 特别是对超灵敏跃迁 $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ 和 $^5I_8 \rightarrow ^3H_6$ 更为明显。表 2 中一些 τ_λ 的数据是按式 (2)[6] 及折射率 n 将文献中的 Ω_λ 换算成 τ_λ 的:

$$\Omega_\lambda = 9.0 \times 10^{-12} \frac{n^2}{\lambda} \tau_\lambda \quad (2)$$

其中

$$\lambda = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$$

根据表 2 的数据, 以 TI-59 计算器求得直线方程为:

$$P_1(^5I_8 \rightarrow ^5G_6) = 1650.6 \Sigma\tau_\lambda^{(1)} - 5.66 \times 10^{-6}$$

表3 Ho^{3+} 在 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中 $|(S', L')J'\rangle$ 和 $|(\bar{S}, \bar{L}), \bar{J}\rangle$ 之间跃迁的振子强度、辐射跃迁速率、辐射寿命、荧光分支比和积分发射截面

跃迁	波数 $\sigma(\text{cm}^{-1})$	振子强度 $P \times 10^6$		跃迁速率 $A_r(\text{sec}^{-1})$		ΣA_r (sec^{-1})	辐射寿命 $\tau_{\text{rad}}^e(\mu\text{s})$	荧光分支比 β_c	积分发射截面 $\Sigma \times 10^{18}(\text{cm})$
		P_{ed}	P_{md}	ed	md				
${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$	5133.5	1.31	0.56	59	25.4	84.4	11848	1.00	1.66*
${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$	3546.6	0.68	0.67	14.6	14.3				
$\rightarrow {}^5I_8$	8680	1.13		144.7		173.6	5760	0.17	1.19*
${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_6$	2543	0.41		4.6					
$\rightarrow {}^5I_7$	6090	1.16		73.2		129.7	7710	0.83	0.996*
$\rightarrow {}^5I_8$	11223	0.24		51.9					
${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_5$	4377	0.18		5.9		1710.9	584	0.035	0.369
$\rightarrow {}^5I_6$	6920	0.90		73.5					
$\rightarrow {}^5I_7$	10467	1.67		312.5		2021	495	0.56	1.023*
$\rightarrow {}^5I_8$	15600	3.17		1319					
${}^5S_2 \rightarrow {}^5F_5$	2833	0.02		0.26		3154	317	0.40	0.16
$\rightarrow {}^5I_5$	7210	0.36		32.1					
$\rightarrow {}^5I_6$	9753	0.78		126		4.5	584	0.043	0.796
$\rightarrow {}^5I_7$	13300	2.49		752.7					
$\rightarrow {}^5I_8$	18433	1.91		1110		3154	317	0.183	1.479*
${}^5F_4 \rightarrow {}^5F_5$	3022	0.22	0.29	3.46	4.5				
$\rightarrow {}^5I_5$	7399	1.12		104		2021	495	0.771	0.0001
$\rightarrow {}^5I_6$	9942	1.06		178.3					
$\rightarrow {}^5I_7$	13489	0.76		237		3154	317	0.062	0.686
$\rightarrow {}^5I_8$	18622	4.44		2627					

$$P_2({}^5I_8 \rightarrow {}^3H_6) = 401.4 \Sigma \tau_\lambda^{(2)} - 0.30 \times 10^{-6}$$

$$\Sigma \tau_\lambda = \frac{\Sigma \tau_\lambda^{(1)} + \Sigma \tau_\lambda^{(2)}}{2}$$

利用实验测得的振子强度 P ，按上式可算出强度参数的总和 $\Sigma \tau_\lambda$ ，与用 Judd-Ofelet 理论所得的 $\Sigma \tau_\lambda$ 符合较好(见表2)。在 Ho^{3+} 离子中存在这种 P 与 $\Sigma \tau_\lambda$ 之间的直线关系 $P = a \Sigma \tau_\lambda + b$ ，我们曾在 $\text{Nd}^{3+[7]}$ ， $\text{Tm}^{3+[8]}$ 和 $\text{Er}^{3+[9]}$ 中也观察过，特别是对 $\Delta J = 2$ 的超灵敏跃迁都存在这种关系。

2.3. Ho^{3+} 在 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中的自发辐射跃迁几率、辐射寿命、荧光分支比与积分发射截面

求得 Ω_λ 后，可按(1)式及计算 P_{md} 的公式和文献[10]给出的约化矩阵元 $|\langle \ll U^{(\lambda)} \rangle |^2$ ，计算 J 多重激发态 $|(S', L')J'\rangle$ 和下能级 $|(\bar{S}, \bar{L})\bar{J}\rangle$ 之间的振子强度 P_{ed} 和 P_{md} 。利用这些 P 和 σ 可按下式计算 $|(S', L')J'\rangle$ 和 $|(\bar{S}, \bar{L})\bar{J}\rangle$ 之间的自发辐射跃迁

速率 A_r ，辐射寿命 τ_{rad}^e 和跃迁的荧光分支比 β_c ：

$$A_r[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}] = \frac{8\pi^2 e^2 n^2 \sigma^2}{mc} P$$

$$\tau_{\text{rad}}^e = \left\{ \sum_{S, L, J} A_r[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}] \right\}^{-1}$$

$$\beta_c[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}] = \frac{A_r[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}]}{\sum_{S, L, J} A_r[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}]}$$

其中 $\sum_{S, L, J}$ 是对所有可能的终多重态 $|(\bar{S}, \bar{L})\bar{J}\rangle$ 求和，表示从始态辐射衰变时的总跃迁速率。计算所得的数据列于表3。

目前， Ho^{3+} 约有45种晶体通过12个通道实现激光输出^[1]，在稀土离子中是激光通道最多的元素，其中以 ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ 的通道研究最多，发射 $2 \mu\text{m}$ 激光波长。现已发现很多具有大的振子强度和积分发射截面 Σ 大于 10^{-18}cm 的跃迁，或上述数值略低，但具有荧

(下转第611页)

使用所研制的玻璃,在 $0.5 \times 3 \times 14$ cm 板条激光器中实现 3 pps、每脉冲输出 12.5J 的激光运转。通过主动锁模,在连续波钕玻璃激光器中实现了 80 ps 和 7 ps 的脉冲输出^[8,9]。

鉴于磷酸盐激光玻璃的优良激光性能,国内外均已逐步取代硅酸盐玻璃。器件设计时必须发挥其优点,实现低输入下高质量光束的高效运转,以弥补磷酸盐玻璃抗热炸性能方面的不足。同时注意在停止使用时对玻璃棒的保护。生产线的实践已表明它的工作是稳定的。

作者感谢章丕中、曹渭楼及各自的实验组在应用方面的开拓,感谢干福熹、姜中宏教授对本工作的支持。

参 考 文 献

- 1 Hoya laser glasses, Hoya Corroration, 1982
- 2 Schott laser glasses, Schott Glass Technologies Inc USA
- 3 The Kigre family of laser glasses, Kigre Inc. USA, 1982
- 4 茅森 *et al.*, 玻璃与搪瓷, **15**(3), 10(1987)
- 5 毛涵芬 *et al.*, 中国激光, 1989, **16**, No11 (待发表)
- 6 Jiang Yasi *et al.*, *J. Non-Cryst. Solides*, **80**, 623 (1986)
- 7 Jiang Yasi *et al.*, Collected papers XIV Intn. Congr. on Glass, 1986, NewDelhi 118
- 8 Strobel S. A. *et al.*, *Appl Phys. Lett.*, **45**(11), 171 (1984)
- 9 Yan L. *et al.*, *Opt. Lett.*, **11** (8), 502 (1986)

(上接第 615 页)

光分支比特别高和上能级寿命长的跃迁可以产生激光发射^[15,16]。对于 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 晶体,满足振子强度大于 1×10^{-6} 和积分发射截面大于 $1 \times 10^{-18} \text{cm}$ 的一些跃迁以 * 号列出于表 3 中。虽然 Ho^{3+} 的 $[^5F_4, ^5S_2] \rightarrow ^5I_5$ (0.54 μm), $^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ (0.75 μm) 和 $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$ (0.95 μm) 的振子强度和积分发射截面都较大,但目前只在氟化物系统中实现了这些跃迁的激光输出,在含氧化物中尚未实现激光振荡。

晶体由白云起同志提供,特此致谢。

参 考 文 献

- 1 A. A. Kaminskii; Laser Crystals: Their Physics and Properties, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1981
- 2 B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750(1962)
- 3 G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511(1962)
- 4 R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, Laser and Excited States of Rare Earths, Springer-Verlag,

- Berlin Heidelberg, New York, 1977, p. 141
- 5 M. J. Weber, *Phys. Rev.*, **157**, 262(1967)
- 6 R. D. Peacock, *Structure and Bonding*, **22**, 83 (1975)
- 7 Su Qiang and Lu Yuhua, Rare Earths Spectroscopy, World Scientific, 1985, p. 379
- 8 Su Qiang *et al.*, Rare Earths Spectroscopy, World Scientific, 1985, p. 385
- 9 Su Qiang *et al.*, *Chinese Physics-Lasers*, **13**(11), 825(1986)
- 10 M. J. Weber and B. H. Matsinger, *J. Chem. Phys.*, **57**(1), 562(1972)
- 11 W. T. Carnall *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **49** (10), 4412(1968)
- 12 B. Keller *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **92** (5), 541 (1982)
- 13 R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. A.*, 2028(1971)
- 14 R. Reisfeld *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **33**, 188 (1976)
- 15 J. A. Caird and L. G. DeShazer, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-11**, 97(1975)
- 16 J. A. Caird, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-11**, 874(1975)