

# Ho<sup>3+</sup>:Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体的光谱性质及强度参数

王庆元 张思远 董向明 武士学

(中国科学院长春应用化学研究所)

## Spectral properties and intensity parameters of Ho<sup>3+</sup>:Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ho:GGG) single crystals

Wang Qingyuan, Zhang Siyuan, Dong Xiangming, Wu Shixue

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

**提要:** 本文详细地研究了 Ho<sup>3+</sup>:Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (以下简称 Ho<sup>3+</sup>:GGG) 中 Ho<sup>3+</sup> 离子在 0.5~3.0 μm 波段内的室温及 77K 温度下的荧光光谱。根据 Judd-Ofelt 理论, 计算了 Ho<sup>3+</sup> 离子的自发辐射电偶跃迁几率与辐射寿命等光谱强度参数。

**关键词:** 五磷酸钆, 强度参数, 振子强度

### 一、引言

Ho<sup>3+</sup> 离子除在可见光波段有荧光发射外, 在近红外区也有丰富的荧光发射。近红外波段属大气窗口, 研究此波段内的新型激光材料具有实际意义和应用价值。过去许多工作者对 Ho<sup>3+</sup>:YAG; Ho<sup>3+</sup>:YAP, Ho<sup>3+</sup>:LiYF<sub>4</sub><sup>[1~9]</sup> 等晶体及 Ho<sup>3+</sup> 离子在其他基质<sup>[10~15]</sup> 中的光谱性质与激光行为进行了较多的研究。近年来苏联 Kaminskii<sup>[16,17]</sup> 等在 Ho<sup>3+</sup>:GGG 晶体的生长与激光行为的研究方面作了不少工作。并在 110K 温度下, 实现了 Ho<sup>3+</sup>:GGG 中 Ho<sup>3+</sup> 离子 <sup>5</sup>I<sub>6</sub>~<sup>5</sup>I<sub>8</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub>~<sup>5</sup>I<sub>5</sub>, <sup>5</sup>I<sub>7</sub>~<sup>5</sup>I<sub>8</sub> 相当于 1.2085 μm, 1.4040 μm, 2.0885 μm 波段的激光输出和在 300 K 温度下 <sup>5</sup>I<sub>6</sub>~<sup>5</sup>I<sub>7</sub> 跃迁相应于 ≈2.9 μm<sup>[17]</sup> 波段的激光输出。但至今还未见 Ho<sup>3+</sup>:GGG 晶体的光谱性质和光谱强度参数的详细报道。本文详细地研究了此晶体中 Ho<sup>3+</sup> 离子室温

及 77K 温度下从 0.5 μm 至 3.0 μm 波段内的荧光发射, 并根据 Judd-Ofelt 理论计算了其光谱强度参数。

### 二、实验与结果

#### 2.1 吸收光谱

Ho<sup>3+</sup>:GGG 晶体中 Ho<sup>3+</sup> 离子 300~2500 nm 波段内室温下的吸收光谱 (Ho<sup>3+</sup> 重量百分含量为 4.47%, 厚度为 4.895 mm)。如图 1 所示。由图 1 可见, 它从紫外区至近红外区有较强的吸收谱, 且谱带的外形与峰

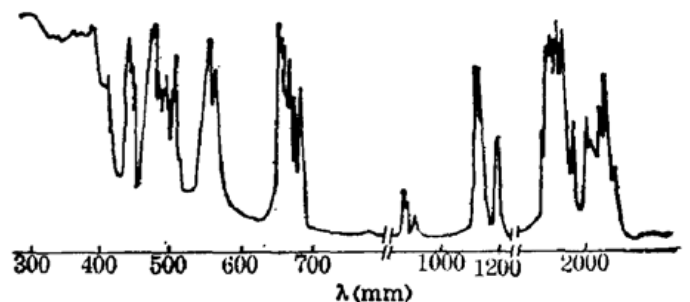


图 1 Ho<sup>3+</sup>:GGG 中 Ho<sup>3+</sup> 室温下的吸收光谱

收稿日期: 1988年2月22日。

值位置与  $\text{Ho}^{3+}$  在其他基质中的很相似<sup>[8]</sup>。在紫外区基质吸收很强,  $\text{Ho}^{3+}$  的吸收峰全被基质吸收所淹没。  $\text{Ho}^{3+}$  在 GGG 基质中的能级及跃迁示意图如图 2 所示。

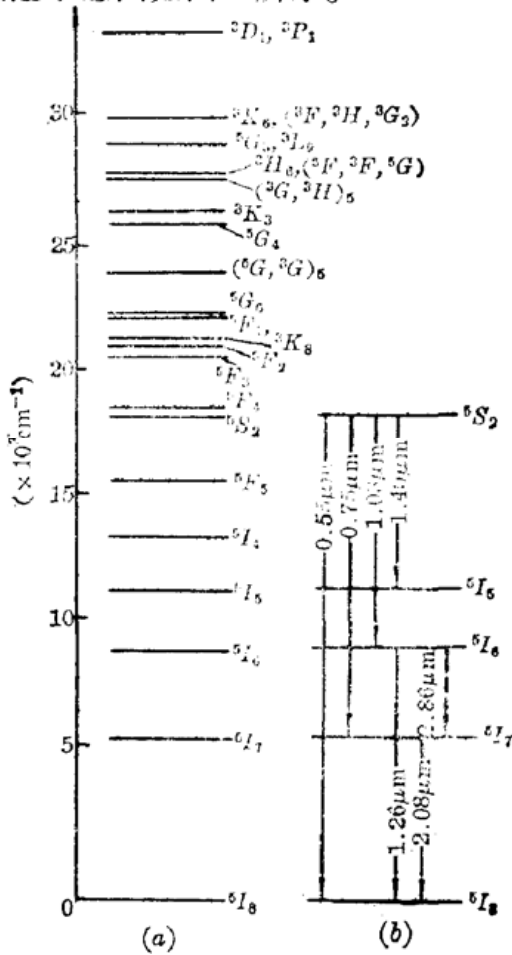


图 2  $\text{Ho}^{3+}:\text{GGG}$  中  $\text{Ho}^{3+}$  室温下的能级图(a) 室温及 77K 荧光发射图(b)

### 2.2 激发光谱与荧光光谱

$\text{Ho}^{3+}:\text{GGG}$  中  $\text{Ho}^{3+}$  的激发光谱如图 3 所示。它与此波段的吸收光谱形状相似。

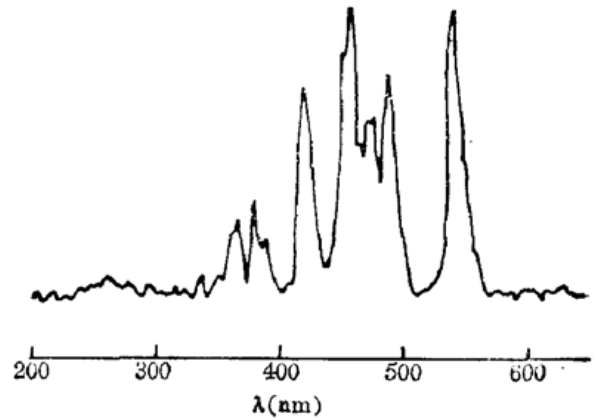


图 3  $\text{Ho}^{3+}:\text{GGG}$  中  $\text{Ho}^{3+}$  的激发光谱

$\text{Ho}^{3+}:\text{GGG}$  在 Ar 离子 478nm 激光激发下,  $\text{Ho}^{3+}$  从 0.5 至 3.0  $\mu\text{m}$  波段内室温下及 77K 温度下的荧光光谱如图 4 所示(接收器为 PbS)。从图 4  $\text{Ho}^{3+}:\text{GGG}$  中  $\text{Ho}^{3+}$  的可见至红外波段一系列荧光光谱看出, 它们强度较强, 故光谱容易测出。但对于  $\text{Ho}^{3+}$  的  $^5I_6 \sim ^5I_7$  跃迁在 2.9  $\mu\text{m}$  附近的荧光发射, 我们采用了各种最佳实验条件, 仍未记录出来。根据我们的实验值计算,  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5I_6 \sim ^5I_7$  跃迁发射波长位置应在 2.86  $\mu\text{m}$  附近, 但经多次反复实验, 在 2.85  $\mu\text{m}$  至 2.95  $\mu\text{m}$  波段

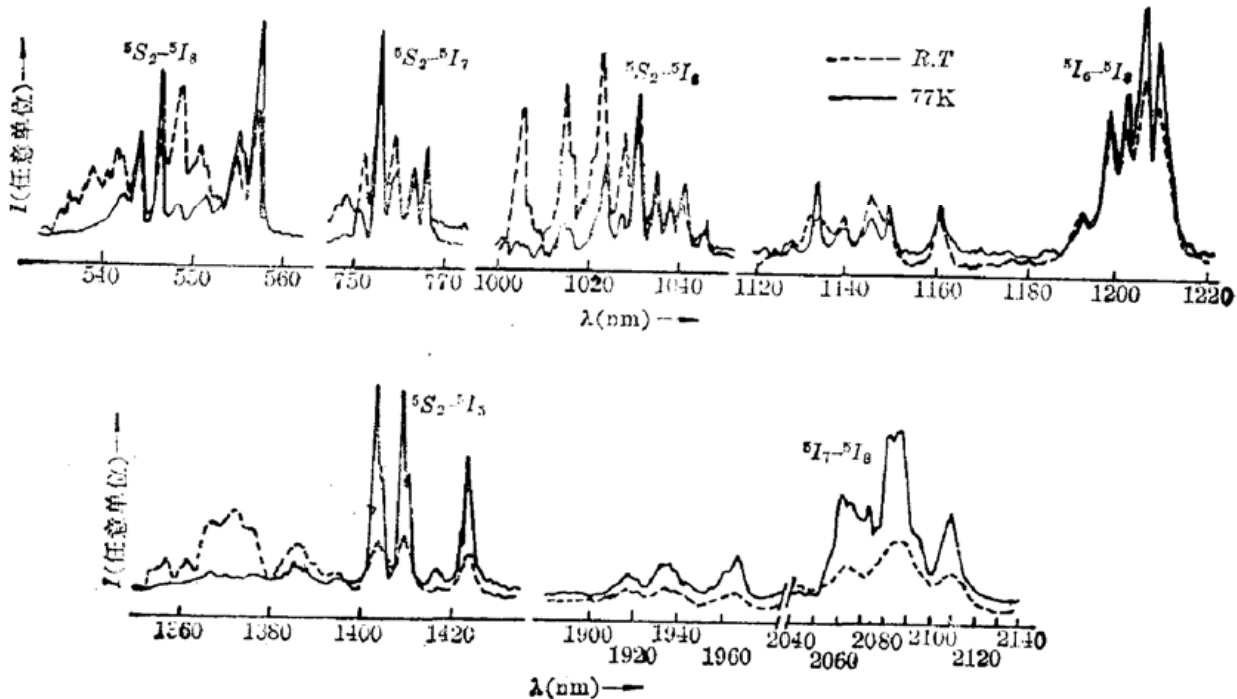


图 4  $\text{Ho}^{3+}:\text{GGG}$  中  $\text{Ho}^{3+}$  室温下及 77K 各波段的荧光光谱

内, 均未见到任何小峰出现。这种与文献[17]不同的现象, 有待进一步研究。

### 三、振子强度与光谱强度参数

#### 3.1 振子强度

我们用与[19]相同的方法, 根据 Judd<sup>[20]</sup>~Ofelt<sup>[21]</sup>理论, 取了 Ho<sup>3+</sup> 的 14 个吸收光谱支项, 11 个方程组, 用最小二乘法拟合实验及理论振子强度得到了 Ho<sup>3+</sup> 的三个  $\Omega_\lambda$  参数, 它们的数值为:

$$\Omega_2 = 0.24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2;$$

$$\Omega_4 = 1.41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2;$$

$$\Omega_6 = 1.09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

拟合二者的均方差仅为  $7.86 \times 10^{-8}$ 。所得数据列于表 1。从表 1 可以看出, Ho<sup>3+</sup> 的振子强度计算值与实验值是符合得很好的。

#### 3.2 电偶跃迁几率与辐射寿命

Ho<sup>3+</sup>:GGG 中 Ho<sup>3+</sup> 的电偶跃迁几率与辐射寿命用下式<sup>[5]</sup>计算:

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3h} \cdot \frac{n(n^2+2)^2}{9(2J+1)} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |4f^{2J} [\alpha SL] J \| U^\lambda \| [\alpha' S' L'] J' \rangle|^2$$

式中  $e$  为电子电荷,  $h$  为普朗克常数。约化

表 1 Ho<sup>3+</sup>:GGG 中 Ho<sup>3+</sup> 的振子强度

( $P_{\text{实验值}}, P_{\text{计算值}}$ )

光谱波段 (cm <sup>-1</sup> )	光谱项 ( $S'LJ'$ )	$P_{\text{exp}} \times 10^6$	$P_{\text{cal}} \times 10^6$
4300~6200	$^5I_7$	1.59	1.59
7800~9600	$^5I_6$	0.86	0.78
10600~12000	$^5I_5$	0.16	0.18
12820~13900	$^5I_4$	0.01	0.05
14800~16500	$^5F_6$	3.32	2.42
17000~18460	$^5S_2$	0.55	0.62
18240~19700	$^5F_4$	2.52	2.64
20000~20940	$^5F_3$	0.95	0.99
20800~21600	$^5F_2, ^3K_8$	1.25	1.08
21340~23300	$^5G_6, ^5F_1$	4.58	4.58
23300~24760	( $^5G, ^3G$ ) <sub>5</sub>	2.20	2.12

均方差  $7.86 \times 10^{-8}$

矩阵元  $\langle \| U^\lambda \| \rangle$  采用文献[7]中的数值, 计算所得数据列于表 2。

表 2

跃迁谱项	$A_{ed}(\text{sec}^{-1})$	$\tau(\text{ms})$	跃迁谱项	$A_{ed}(\text{sec}^{-1})$	$\tau(\text{ms})$	跃迁谱项	$A_{ed}(\text{sec}^{-1})$	$\tau(\text{ms})$
$^5I_7-^5I_8$	94.80	10.55	$^5F_5-^5I_8$	2309.30	0.43	$^5S_2-^5F_5$	0.35	2857.14
$^5I_6-^5I_8$	229.40	3.34	$^5I_7$	528.24	1.89	$^5F_4-^5I_8$	3480.50	0.29
$^5I_7$	23.40	42.74	$^5I_6$	114.15	8.76	$^5I_7$	449.25	2.23
$^5I_5-^5I_8$	81.70	12.24	$^5I_5$	9.13	109.53	$^5I_6$	305.51	3.27
$^5I_7$	109.40	9.14	$^5I_4$	0.10	10.00	$^5I_5$	160.13	6.25
$^5I_6$	6.53	153.14	$^5S_2-^5I_8$	1616.52	0.62	$^5I_4$	29.08	34.39
$^5I_4-^5I_8$	11.60	86.21	$^5I_7$	1060.24	0.96	$^5F_3-^5I_8$	2102.68	0.48
$^5I_7$	53.50	18.60	$^5I_6$	177.93	0.56	$^3K_8-^5I_8$	545.20	1.83
$^5I_6$	38.86	25.73	$^5I_5$	44.10	22.68	$^5G_6-^5I_8$	7525.71	0.13
$^5I_5$	4.96	201.61	$^5I_4$	0.35	21.34	$^5G_4-^5I_8$	901.58	3.49

#### 四、小 结

本文系统研究了  $\text{Ho}^{3+}:\text{GGG}$  中  $\text{Ho}^{3+}$  的吸收光谱, 激发光谱,  $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$  波段内室温及  $77\text{K}$  下的荧光光谱。首次计算了此晶体中  $\text{Ho}^{3+}$  离子的振子强度与  $\Omega_\lambda(\lambda=2, 4, 6)$  唯象强度参数, 电偶跃迁几率与辐射寿命。

本工作所用样品是中国科学院物理所刘琳、刘海润同志提供的, 特此致谢。

#### 参 考 文 献

- 1 L. F. Johnson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **7** (5), 127 (1965)
- 2 L. F. Johnson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **8**(8), 220 (1966)
- 3 L. F. Johnson *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-6**, 750 (1970)
- 4 Donald P. Devor *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-8** (2), 231 (1972)
- 5 M. J. Weber *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-**

- 7** (10), 491 (1971)
- 6 M. J. Weber *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **57** (1), 56 (1972)
- 7 M. J. Weber *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-9** (11), 1079 (1973)
- 8 E. P. Chickis *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-8** (2), 225 (1972)
- 9 E. P. Chickis *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-13** (11), 893 (1977)
- 10 H. W. Gandy *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **6** (12), 237 (1965)
- 11 Ю. К. Воронько *et al.*, *ЖЭТФ*, **1** (1), 5 (1965)
- 12 K. Rajnak *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3532 (1967)
- 13 H. H. Caspers *et al.*, *J. Chem Phys.*, **53** (8), 3208 (1970)
- 14 L. F. Johnson *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-10** (4), 442 (1974)
- 15 G. Ambrazevicius *et al.*, *Liet. Fiz. Rinkmu.*, **21**(5), 59 (1981)
- 16 А.А.Каминский *et al.*, *Изв.АН ССР, Неорганические материалы*, **17** (6), 1120 (1981)
- 17 A. A. Kaminskii *et al.*, *Phys. Status Solid*, (a), **53** (2), k219 (1979)
- 18 王庆元, *et al.*, *中国激光*, **10** (10), 730 (1983)
- 19 王庆元 *et al.*, *稀土学报*, **4**(1), 41 (1986)
- 20 B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127** (3), 750 (1962)
- 21 G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37** (3), 511 (1962)

(上接第 64 页)

所感受, 沿经脉传输所致<sup>[2]</sup>。生物化学测定, 激光针能降低局部五羟色胺的含量, 激活内啡肽, 并与吗啡肽结合而获得镇痛效果<sup>[3]</sup>。激光的镇痛原理如上所述, 临床应用亦证实镇痛效果明显。

3. 对于  $\alpha$  线退行性变的患者, 选择局部几点照射, 能改变部分患者的  $\alpha$  线改变, 照射前后  $\alpha$  线改变明显, 椎间隙较前清晰, 局部骨质增生改变, 从而减轻了临床症状。

4. 激光治疗中有 3 例效果不佳, 可能与激光的治疗剂量, 个体对激光的敏感度不同, 人体对激光的吸收率不同有关, 有待进一步探讨。

He-Ne 激光与颈牵引治疗神经根型颈椎病疗效基本相同 ( $P>0.05$ ), 但激光组略高, 且奏效快, 镇痛明显, 无副作用, 是一种良好的康复方法。

#### 参 考 文 献

- 1 M. Kroetlinger, *Acupuncture & Electro-Thera-Peatics* **5**, 297 (1980)
- 2 K. K. Bischko, *Acupuncture & Electro-Thera-Peatics*, **5**, 29 (1980)
- 3 姚况林, *中华理疗杂志*, (2), 4 (1979)

(收稿日期: 1988 年 5 月 23 日)