

$\text{Er}_{3x}^{3+}:\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Er}_x^{3+}\text{Yb}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体的光谱强度参数

王庆元 张思远 于亚勤

陈庆汉

(中国科学院长春应用化学研究所, 130022)

(成都西南技术物理研究所, 610015)

摘要: 本文报道了用 J-O 理论计算的 $\text{Er}_{3x}^{3+}:\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Er}_x^{3+}\text{Yb}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 两种晶体中 Er^{3+} 五种浓度的振子强度、 Ω_r 参数、辐射跃迁几率与荧光分支比。并观察了这些参数的变化规律。

关键词: 掺铒钇铝石榴石, 五磷酸镱铒, 振子强度

Spectroscopic parameters of Er^{3+} in $\text{Er}_{3x}^{3+}:\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Er}_x^{3+}\text{Yb}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ crystals

Wang Qingyuan, Zhang Siyuan, Yu Yaqin

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

Chen Qinghan

(Southwest Institute of Technical Physics, Chengdu)

Abstract: The oscillator strength, Ω_r parameters, radiation transition probability and fluorescence branching ratio of Er^{3+} in $\text{Er}_{3x}^{3+}:\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Er}_x^{3+}\text{Yb}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ crystals by using Judd-Ofelt method are reported and some variation regularity of these parameters have been observed.

Key words: Er:YAG($\text{Er}_{3x}^{3+}:\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$), ytterbium erbium pentaphosphate ($\text{Er}_x^{3+}\text{Yb}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$), Oscillator strength

众所周知, 用 Judd-Ofelt 理论^[1,2], 计算稀土离子在某种新型基质中是否存在激光行为是比较成熟且得到广泛应用的方法。但研究者多是针对某一掺杂离子某一个浓度进行的计算。为了观察掺杂离子浓度在大范围内变化时光谱强度的变化规律, 我们近年来展开了这方面的研究工作。现将 $\text{Er}_{3x}^{3+}:\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Er}_x^{3+}\text{Yb}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 两系列研究结果分述于后。

一、实验部份

研究晶体系列含量如下:

a. $\text{Er}_{3x}^{3+}:\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=29.06\text{at}\%$, $20.57\text{at}\%$, $0.788\text{at}\%$)

b. $\text{Er}_x^{3+}\text{Yb}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ($x=0.2$, 0.8)

用日本 UV-365 型分光光度计记录了上述两种样品五个不同浓度的 Er^{3+} 在 200nm~2500nm 波段内的吸收光谱。用过去相同的方法^[3] 计算了五个 Er^{3+} 浓度的振子强度、 Ω_r 参

数、自发辐射电偶和磁偶跃迁几率及荧光分支比等参数。

1. 振子强度与 Ω_λ 参数

实验振子强度用下列诸式求出

$$P_{exp} = 4.318 \times 10^9 \int \epsilon(\sigma) d\sigma$$

$$P_{exp} = P_{ed} + P_{md}$$

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

上式中 $\langle U^\lambda \rangle$ 单位张量约化矩阵元采用的是文献[4]中的数据。

对 $Er_{3x}^{3+}:Y_{3-3x}Al_5O_{12}$ 晶体用了 16 个光谱支项, 13 个方程组。对 $Er_x^{3+}Yb_{1-x}P_5O_{14}$ 晶体用了 33 个光谱支项 17 个方程组, 用最小二乘方拟合出了这两个晶体的 Ω_λ 参数和振子强度。

表 1 $Er_{3x}^{3+}:Y_{3-3x}Al_5O_{12}$ 晶体的 Ω_λ 参数

Ω_λ 参数	Er ³⁺ 浓度			单位
	29.06 at%	20.57 at%	0.778 at%	
Ω_2	0.32	0.31	1.35	$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_4	0.83	1.21	1.71	$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_6	0.51	0.79	1.62	$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$
	RMS=1.6 $\times 10^{-7}$	RMS=2.3 $\times 10^{-7}$	RMS=1.3 $\times 10^{-7}$	

表 2 $Er_x^{3+}Yb_{1-x}P_5O_{14}$ 晶体的 Ω_λ 参数

Ω_λ 参数	Er ³⁺ 浓度		单位
	0.8	0.2	
Ω_2	0.7	3.3	$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_4	1.4	3.4	$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$
Ω_6	1.1	4.4	$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$
	RMS=3.0 $\times 10^{-7}$	RMS=6.4 $\times 10^{-7}$	

表 3 $Er_{3x}^{3+}:Y_{3-3x}Al_5O_{12}$ 晶体中 Er³⁺ 的振子强度

谱项	光谱区 (cm ⁻¹)	$P_{exp}(\times 10^6) / P_{cal}(\times 10^6)$ Er 29.06at%		$P_{exp}(\times 10^6) / P_{cal}(\times 10^6)$ Er 20.57at%		$P_{exp}(\times 10^6) / P_{cal}(\times 10^6)$ Er 0.788at%	
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^2K_{15/2}$	28720~27840	0.65	0.49	0.66	0.68	1.09	1.09
$^4G_{9/2}$	27920~27660	0.98	0.85	1.26	1.26	2.15	1.85
$^4G_{11/2}$	27840~27000	2.32	2.46	3.07	3.17	7.32	7.30
$-(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$	27160~25500	0.45	0.39	0.45	0.59	0.88	0.92
$^4F_{3/2}$	25100~23800	0.24	0.14	0.47	0.27	0.44	0.43
$^4F_{5/2}$	23200~22460	0.39	0.30	0.91	0.46	0.72	0.74
$^4F_{7/2}$	22500~21660	1.07	1.08	1.04	1.63	2.31	2.52
$^2H_{11/2}$	21400~19860	1.65	1.40	1.97	1.80	4.01	4.06
$^4S_{3/2}$	19960~18580	0.43	0.25	0.42	0.38	0.68	0.61
$^4F_{9/2}$	16280~14500	1.17	1.24	2.04	1.83	2.52	2.71
$^4I_{11/2}$	10800~9800	0.55	0.26	0.58	0.40	0.71	0.66
$^4I_{13/2}$	7300~5900	0.86	1.24	1.94	1.58	2.46	2.17
		RMS=1.6 $\times 10^{-7}$		RMS=2.3 $\times 10^{-7}$		RMS=1.3 $\times 10^{-7}$	

表 4 Er³⁺:Yb_{1-x}P₅O₁₄ 晶体中 Er³⁺ 的振子强度

谱项	光谱区(cm ⁻¹)	Er0.8		Er0.2	
		P _{exp} (×10 ⁶)	P _{cal} (×10 ⁶)	P _{exp} (×10 ⁶)	P _{cal} (×10 ⁶)
⁴ I _{15/2} - ⁴ I _{13/2}	7634~6098	2.06	1.66	4.07	3.40
⁻⁴ I _{11/2}	11261~9653	1.32	0.47	9.10	11.60
⁻⁴ I _{9/2}	12987~11843	0.28	0.32	0.46	0.97
⁻⁴ F _{9/2}	15929~14706	1.52	1.96	3.93	5.44
⁻⁴ S _{3/2}	18727~17986	0.45	0.45	1.41	1.09
⁻² H _{11/2}	19920~18557	3.04	2.26	10.41	8.32
⁻⁴ F _{7/2}	21277~19920	1.65	1.85	5.10	4.75
⁻⁴ F _{5/2}	23148~21645	0.90	0.86	2.90	2.10
⁻⁴ F _{3/2}					
⁻² G, ⁴ F, ² H) _{5/2}	25381~23923	0.79	0.68	1.30	1.69
⁻⁴ G _{11/2} , ⁴ G _{9/2}	29586~25381	5.76	6.19	19.86	20.96
² K _{15/2} , ² G _{7/2}					
		RMS=3.0×10 ⁻⁷		RMS=6.4×10 ⁻⁷	

所得结果分别列于表 1~表 4。从表 1、表 2 的数据中可以看出, 两种晶体中 Er³⁺ 的 Ω_λ 参数均随含量增加而降低, 振子强度 P 亦随浓度增加而减小。

2. 自发辐射电偶和磁偶跃迁几率 A_{ed} 、 A_{md} 与荧光分支比 β_c 则用下面诸式计算:

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

Er³⁺ $\Delta J=0, \pm 1$ 等谱项的磁偶跃迁则用下式计算:

$$A_{md} = \frac{64\pi^4 e^2 n^3}{3h(2J+1)} \left| \sum_{\alpha SL, \alpha' S' L'} c(\alpha SL)c(\alpha' S' L') \langle 4f^N(\alpha SL)J \| M \| 4f^N(\alpha' S' L')J' \rangle \right|^2$$

$$M = (-e\hbar/2mc)(L+2S)$$

当 $J'=J$ 时

$$\begin{aligned} \langle f^N \alpha SLJ \| M \| f^N \alpha' S' L' J' \rangle \\ = \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L') \beta [(2J+1)]/4J(J+1)^{1/2} [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)] \end{aligned}$$

当 $J'=J-1$ 时

$$\begin{aligned} \langle f^N \alpha SLJ \| M \| f^N \alpha' S' L' J' - 1 \rangle \\ = \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L') \beta \{ (S+L+1)^2 - J^2 \} [J^2 - (L-S)^2] / 4J \}^{1/2} \end{aligned}$$

当 $J'=J+1$ 时

$$\begin{aligned} \langle f^N \alpha SLJ \| M \| f^N \alpha' S' L' J' + 1 \rangle = \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L') \beta \{ [(S+L+1)^2 - (J+1)^2] \\ \times [(J+1) - (L-S)^2] / 4(J+1) \}^{1/2} \end{aligned}$$

这里 $\beta = e\hbar/2mc$

$$\beta_c = [(\alpha' S' L') J'; (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) \bar{J}] = A [(\alpha' S' L') J'; (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) \bar{J}] / \sum_{SLJ} A [(\alpha' S' L') J'; (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) \bar{J}]$$

用上诸式计算出的 A_{ed} 、 A_{md} 、 β_c 等数值列于表 5 和表 6。

从表 5 和表 6 的数据中可以看出, Er³⁺ 在两个系列晶体中的跃迁几率随浓度增加而降低, 荧光分支比则不随浓度变化。

表 5 $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ 晶体中 Er^{3+} 的跃迁几率与荧光分支比

谱项跃迁	中心波数(cm^{-1})	Er 29.06at%		Er 20.57 at%		Er 0.778at%		Er29.06 Er20.57 Er0.778at%		
		A_{ed}	A_{ma}	A_{ed}	A_{ma}	A_{ed}	A_{ma}	β_1	β_2	β_3
$^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$	λ 1.5 μm									
	6700	77.7	67.5	119.2	67.5	189.5	67.6	1	1	1
$^4I_{11/2}-^4I_{13/2}$	3660	10.9	14.3	16.7	14.3	26.5		0.23	0.20	0.16
	$^4I_{15/2}$	10360	83.6		127.7	212.4		0.77	0.80	0.84
$^4I_{9/2}-^4I_{13/2}$	15310	30.7		47.4		75.3		0.22	0.23	0.25
	$^4I_{15/2}$	12700	106.0		155.1	219.6		0.76	0.76	0.74
$^4F_{9/2}-^4I_{9/2}$	2610	3.2	3.3	0.4	3.3	1.2		0.006	0.003	0.002
	$^4I_{11/2}$	4950	34.7	9.3	52.1	9.3	83.3	0.04	0.05	0.04
	$^4I_{13/2}$	8610	43.4		71.3		106.4	0.04	0.06	0.04
	$^4I_{15/2}$	18400	1079.6		1101.7		2373.0	0.92	0.89	0.92
$^4S_{3/2}-^4I_{9/2}$	$\lambda=1.55\mu\text{m}$									
	5680	37.3		57.3		88.1				
	$^4I_{11/2}$	8020	23.8		37.0		58.5			
	$^4I_{13/2}$	11680	301.11		468.8		747.8			
$^4I_{15/2}$	18380	770.3		1197.0		1909.2				
$^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$	19200	1535.0		1970.6		4432.2				
	$^4F_{7/2}-^4I_{15/2}$	20460	2013.4		3096.2		4746.6			
	$^4F_{5/2}-^4I_{15/2}$	22140	885.8		1361.1		2176.67			
	$^4G_{3/2}-^4I_{15/2}$	22600	762.5		1168.7		1864.1			
$^2H_{9/2}-^4F_{9/2}$	9290	19.9	63.8	29.4	63.8	47.5	63.8			
	$^4I_{9/2}$	11900	5.8	2.6	7.6	2.6	16.0	2.6		
	$^4I_{11/2}$	14240	202.7	54.4	544.5	54.4	507.8	54.4		
	$^4I_{13/2}$	17900	810.9	1200.8	2003.4		2003.4			
	$^4I_{15/2}$	24600	959.5		1449.6		2203.2			
$^4G_{11/2}-^2H_{11/2}$	7200	30.9		28.3		53.3				
	$^4F_{9/2}$	11090	86.9	4.7	93.3	4.7	343.7	4.7		
	$^4I_{9/2}$	13700	49.4	1.1	60.3	1.1	150.1	1.1		
	$^4I_{11/2}$	16040	610.0	0.11	890.3	0.11	1352	0.11		
	$^4I_{13/2}$	19700	1035.4	63.8	1493.7	63.8	2451	63.8		
	$^4I_{15/2}$	26400	5172.3		6693.8		14890.7			

表 6 $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体中 Er^{3+} 的跃迁几率与荧光分支比

谱项跃迁	中心波数 (cm^{-1})		Er 0.8		Er 0.2		Er 0.8	Er 0.2
	Er 0.8	Er 0.2	A_{ed}	A_{md}	A_{ed}	A_{md}	β_1	β_2
${}^4I_{13/2}-{}^4I_{15/2}$	6623	6579	102.2	44	248.9	43	1	1
${}^4I_{11/2}-{}^4I_{13/2}$	3623	3699	14.4	9.3	38.3	9.9	0.18	0.19
${}^4I_{15/2}$	10246	10278	112.77		211.0		0.82	0.81
${}^4I_{9/2}-{}^4I_{13/2}$	5846	5921	39.4		99.0		0.25	0.28
${}^4I_{15/2}$	12469	12500	115.1		236.7		0.74	0.72
${}^4F_{9/2}-{}^4I_{9/2}$	2845	2837	0.55	2.9	2.3	2.8	0.002	0.001
${}^4I_{11/2}$	5068	5059	51.8	6.6	128.3	6.0	0.04	0.03
${}^4I_{13/2}$	8691	8758	59.4		174.3		0.04	0.04
${}^4I_{15/2}$	15314	15377	1039.4		3650.9		0.92	0.92
${}^4S_{3/2}-{}^4I_{9/2}$	5981	5950	56.9		144.1			
${}^4I_{11/2}$	8204	8172	35.0		84.6			
${}^4I_{15/2}$	11029	11871	436		1062.5			
${}^4I_{15/2}$	18430	19450	1086.4		2618.4			
${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$	19194	19194	1888.2		6962.8			
${}^4F_{7/2}-{}^4I_{15/2}$	20534	20534	2684.0		6843.1			
${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$	22222	22222	1238.9		2983.9			
${}^4F_{3/2}-{}^4I_{15/2}$	22573	22421	1048.4		2476.3			
${}^2H_{9/2}-{}^4F_{9/2}$	9256	9294	23.1	48.7	70.4	49.2		
${}^4I_{9/2}$	12101	12131	7.5	1.0	26.4	1.0		
${}^4I_{11/2}$	14324	14353	255.5	37	797.7	37.1		
${}^4I_{13/2}$	17947	18052	1070.7		2982.9			
${}^4I_{15/2}$	24570	24631	1221.3		3240.3			
${}^4G_{11/2}-{}^2H_{11/2}$	7191	7261	30		86.5			
${}^4F_{9/2}$	11071	11118	114.3	3.1	514.7	3.2		
${}^4I_{9/2}$	13916	13955	69.1	0.8	239.0	0.8		
${}^4I_{11/2}$	16139	16177	699.9	0.1	2106.3	0.1		
${}^4I_{13/2}$	19762	19876	1244.2	42.9	3864.0	43.8		
${}^4I_{15/2}$	26385	26455	6362.1		23652.2			

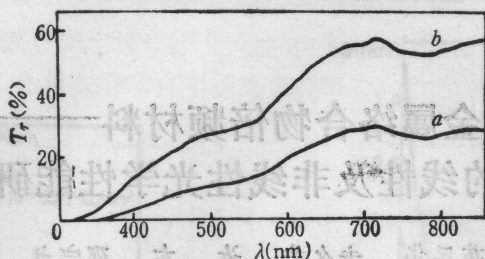


图 4 CdWO₄:Cr³⁺ 吸收谱的退火特性

a: 退火前; b: 退火后。d=1.3 mm, Cr³⁺0.05 wt%

能谱仪测量了晶体基体, 结果表明在晶体中含有 As 和 Fe, 这些杂质是晶体存在自吸收的另一重要因素。另外, 晶体的自吸收还可以从不掺杂 Cr³⁺ 的 CdWO₄ 晶体退火前后颜色变化来判断。大气中生长的晶体一般呈现玫瑰红色、淡黄色, 经大气中退火, 颜色会逐渐变浅, 乃至无色。

本组沈雅芳、张新民、朱汝德以及上海科技大学 88 届应届毕业生顾及参加了部分工作, 谨表感谢。

参 考 文 献

- 1 Wulf Kolbe *et al*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-21**, 1596(1985)
- 2 M. R. Farukhi, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **29**(3), 1237(1982)
- 3 徐军 *et al.*, 硅酸盐学报, 待发表
- 4 A. W. Sleight, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 2899(1972)
- 5 M. J. J. Lammers, *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (a), **63**, 569(1981)

(上接第 157 页)

二、小 结

根据我们对 Er³⁺ 离子在 Er_{3a}³⁺:Y_{3-3a}Al₅O₁₂ 和 Er_a³⁺:Yb_{1-a}P₅O₁₄ 两个系列 5 个晶体的光谱强度参数计算的结果, 初步观察到下面几点规律:

1. Er³⁺ 离子的振子强度, 不管在那种基质中, 均随 Er³⁺ 离子浓度增加而降低。
2. Er³⁺ 离子的唯像强度参数 Ω_λ, 不管在何种基质中, 都随浓度增加而减小, 减小程度, 随基质不同略有不同。
3. 在两种基质中, Er³⁺ 的自发辐射跃迁几率均随浓度增加而降低。
4. Er³⁺ 离子的荧光分支比, 在两种基质中均不随浓度变化而改变。

以上规律性对探索新晶体, 对选择最佳激活离子的掺入量, 具有一定的指导意义。

参 考 文 献

- 1 B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750(1962)
- 2 G. S. Ofelt, *Chem. Phys.*, **37**, 511(1962)
- 3 王庆元 *et al.*, 光学学报, **6**(4), 307(1986)
- 4 W. T. Carnall *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **49**(10), 4424(1968)