

HoP₅O₁₄ 非晶中 Ho³⁺ 离子光谱参数的计算

陈金铠 陈晓波

(福建师范大学实验中心, 福州 350007)

刘言滨 李加季

(北京人工晶体所)

提要 由测量的 HoP₅O₁₄ 非晶的吸收光谱, 计算了 Ho³⁺ 在五磷酸盐非晶中的强度参数 Ω_λ , 并由此计算了激光能级的振子强度、自发辐射跃迁速率、荧光分支比和积分发射截面。本文还讨论了 HoP₅O₁₄ 作为红外激光材料的可能性。

关键词 五磷酸钬光谱

Calculation of spectroscopic parameters of Ho³⁺ in HoP₅O₁₄ noncrystals

Chen Jinkai, Chen Xiaobo

(Experimental Center, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Liu Yanbin, Li Jiaji

(Beijin Institute of Synthetic Crystals, Beijing China)

Abstract Intensity parameters Ω_λ of Ho³⁺ in noncrystalline HoP₅O₁₄ were calculated with absorption spectrum measurement. Based on these Ω_λ values, the oscillator strength, spontaneous radiative rate, branching ratio and integrated emission cross section were estimated. A discussion on the potentiality of application in the infrared laser material is given.

Key words HoP₅O₁₄ spectrum

在寻找开发处于大气窗口、人眼安全的新型红外激光材料中, Ho³⁺ 掺杂的晶态、非晶态材料是很受重视的一种^[1,2], 尤其在五磷酸盐中能高浓度掺 Ho³⁺ 为激光器的小型化创造了条件, 其中非晶态 HoP₅O₁₄ 还由于制造加工方便更具有实用价值, 本文将介绍这种材料的光谱性能测试结果, 并简要讨论它作为红外激光材料的可能性。

本文使用的是北京人工晶体所用特殊方法制成的非晶 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 样品,由 UV-365 型分光光度计测出吸收谱(见图 1),并测得折射率为 1.5635,比重 3.13 g/cm^3 ,图 2 给出 641.5 nm 脉冲激光激发下的红外部分荧光谱。

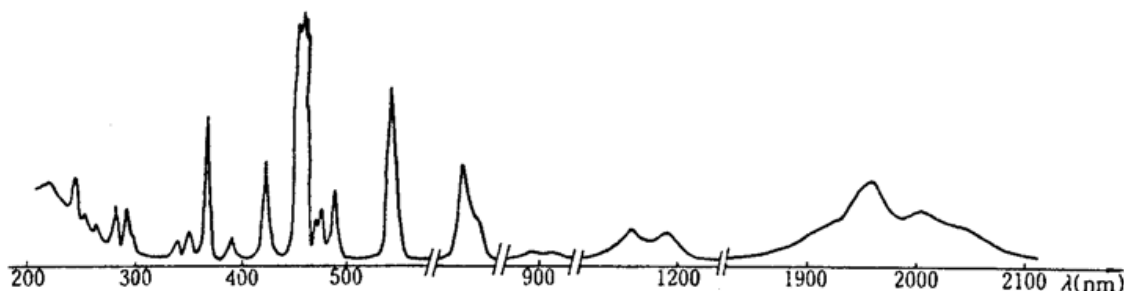


Fig. 1 Absorption spectrum of $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$

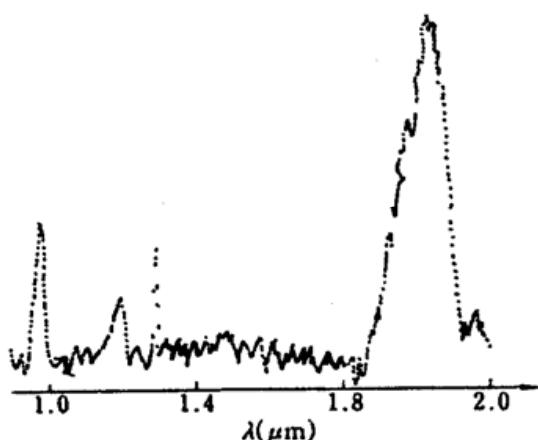


Fig. 2 Fluorescence spectrum at infrared region of $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ excited with 641.5 nm laser beam

1 Ho^{3+} 的吸收光谱、吸收线的振子强度和强度参数 Ω_λ 的拟合计数

按 J-O 理论,在不考虑晶场造成的波函数对 J 的混杂时, J 仍可视作好量子数。 Ho^{3+} 的波函数可以写作 RS 态的线性组合

$$|f^{10}[\alpha' S' L'] J\rangle = \sum_{\alpha \cdot S \cdot L} C_{\alpha S L} |f^{10} \alpha \cdot S \cdot L J\rangle \quad (1)$$

谱线强度为

$$S_{J J'} = \frac{1}{e^2} \sum |\langle f^{10}[\alpha S L] J | D | f^{10}[\alpha' S' L'] J' \rangle|^2 \quad (2)$$

D 为电偶极或磁偶极算子。 $J \rightarrow J'$ 跃迁的振子强度

为

$$f_{J J'} = \frac{1}{2J+1} \cdot \frac{8\pi^2 m c \bar{\nu}}{3h} S_{J J'} \quad (3)$$

由 J-O 理论的三参量公式,有

$$\int D_{J'}(\lambda) d\lambda = 0.43 \delta N \frac{8\pi^3 e^2}{3hc \bar{\nu}_g} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \cdot \frac{1}{2J+1} \cdot S_{J'}^{e g} \quad (4)$$

$$S_{J'}^{e g} = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} |\langle f^{10} I_8 \| u^{(\lambda)} \| f^{10}[\alpha' S' L'] J' \rangle|^2 \quad (5)$$

$\int D(\lambda) d\lambda$ 是吸收线的积分光密度, δ 为样品厚度, $\bar{\nu}$ 是谱线的波数值, 角标 g 代表其重心值, N 为单位体积 Ho^{3+} 的粒子数, $\langle \| u^{(\lambda)} \| \rangle$ 是约化矩阵元。

由实验测得的吸收谱,按(3)、(4)、(5)式算出了 18 个 $^5I_8 \rightarrow |[\alpha' S' L'] J'\rangle$ 的吸收振子强度 $f_{J'}$,从文献[3]查出各吸收线的约化矩阵元 $\langle \| u^{(\lambda)} \| \rangle$,用线性回归程序进行强度参数拟合,得到了 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 非晶中 Ho^{3+} 离子的强度参数 Ω_λ 及振子强度 $f_{J'}$ 的平均根方误差 δ_{rms} ,结果见表 1:

1:

Table 1 Oscillator strength f_p and intensity parameter Ω_λ for Ho³⁺ ion in noncrystalline HoP₅O₁₄

Absorption line	Line barycenter $\bar{\nu}_p$ (cm ⁻¹)	Spectral range	$f_p^p \times 10^6$	$f_p^f \times 10^6$
→ ⁵ I ₇	5066	1.84 ~ 2.1 μm	0.858	0.883
→ ⁵ I ₆	8540	1.11 ~ 1.21 μm	0.451	0.646
→ ⁵ I ₅	11111	875 ~ 925 nm	0.078	0.119
→ ⁵ F ₅	15456	625 ~ 668 nm	1.620	1.772
{ → ⁵ S ₂ → ⁵ F ₄	18553	525 ~ 556 nm	2.709	2.338 { 0.422 1.916
→ ⁵ F ₃	20534	478 ~ 496 nm	0.992	0.708
{ → ⁵ F ₂ → ³ K ₈	21186	464 ~ 478 nm	1.004	0.910 { 0.406 0.504
→ ⁵ G ₆	22075	438 ~ 464 nm	8.392	8.479
→ (⁵ G, ³ G) ₅	23866	408 ~ 438 nm	1.917	1.737
{ → ⁵ G ₄ → ³ K ₇	25907	378 ~ 394 nm	0.408	0.333 { 0.204 0.129
{ → (⁵ G, ³ H) ₅ → ³ H ₆ → (⁵ F, ³ F, ⁵ G) ₂	27624	354 ~ 371 nm	2.976	2.204 { 0.741 1.452 0.011
{ → ⁵ G ₃ → ³ L ₉	28902	340 ~ 354 nm	0.713	0.591 { 0.038 0.553
{ → (³ F, ³ H, ³ G) ₄ → ³ K ₆ → ⁵ G ₂	29940	327 ~ 340 nm	0.461	0.553 { 0.528 0.022 0.903
{ → ³ D ₃ → ³ M ₁₀ → ³ L ₈ → (⁵ G, ⁵ D, ³ G) ₄	34483	284 ~ 303 nm	1.767	2.265 { 0.010 0.608 0.049 1.598
{ → (³ F, ³ G) ₃ → (³ H, ⁵ D, ¹ G) ₄ → ³ F ₂ → ¹ L ₈ → (³ H, ³ G) ₅	35971	269 ~ 284 nm	1.224	1.390 { 0.013 1.307 0.013 0.034 0.023
{ → ³ L ₇ → ³ I ₇ → ³ F ₄	38314	257 ~ 268 nm	0.397	0.212 { 0.027 0.133 0.052
{ → ³ I ₅ → ³ M ₉ → ³ I ₆ → ⁵ D ₃	40000	247 ~ 257 nm	0.521	0.231 { 0.008 0.046 0.061 0.116
{ → (³ F, ⁵ D) ₄	41666	237 ~ 247 nm	1.717	1.577 { 1.524 0.053

$$\Omega_2 = 2.630 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_4 = 2.134 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_6 = 1.561 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \delta_{rms} = 3.02 \times 10^{-7}$$

$$\delta_{rms} = \left[\frac{\sum_{i=1}^2 (f_i^{ex} p - f_i^{ca})^2}{I - 3} \right]^{1/2} \quad (6)$$

$I = 18$, 为选用的吸收线个数。

2 Ho^{3+} 的自发辐射跃迁速率、荧光分支比和积分发射截面的计算

由多重激发态 $|f^{10}[\alpha' S' L'] J'\rangle$ 至下能级 $|f^{10}[\alpha'' S'' L''] J''\rangle$ 间的电偶极和磁偶极跃迁谱线强度为

$$S_{J'J''}^{ed} = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} |f^{10}[\alpha' S' L'] J' \| u^{(\lambda)} \| f^{10}[\alpha'' S'' L''] J''\rangle|^2 \quad (7)$$

$$S_{J'J''}^{md} = \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle f^{10}[\alpha' S' L'] J' \| L + 2S \| f^{10}[\alpha'' S'' L''] J''\rangle|^2 \quad (8)$$

$J' = J''$ 时

$$\begin{aligned} \langle f^{10}\alpha' S' L' J' \| L + 2S \| f^{10}\alpha'' S'' L'' J''\rangle &= \delta(\alpha' \alpha'') \delta(S' S'') \delta(L' L'') \\ &\times \left[\frac{2J' + 1}{4J'(J' + 1)} \right]^{1/2} [S'(S' + 1) - L'(L' + 1) + 3J'(J' + 1)] \end{aligned} \quad (9a)$$

$J' = J'' - 1$ 时

$$\begin{aligned} \langle f^{10}\alpha' S' L' J' \| L + 2S \| f^{10}\alpha'' S'' L'' J''\rangle &= \delta(\alpha' \alpha'') \delta(S' S'') \delta(L' L'') \\ &\times \left\{ \frac{[(S' + L' + 1)^2 - J'^2][J'^2 - (L' - S')^2]}{4J'} \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (9b)$$

$J' = J'' + 1$ 时

$$\begin{aligned} \langle f^{10}\alpha' S' L' J' \| L + 2S \| f^{10}\alpha'' S'' L'' J''\rangle &= \delta(\alpha' \alpha'') \delta(S' S'') \delta(L' L'') \\ &\times \left\{ \frac{[(S' + L' + 1)^2 - (J'' + 1)^2][(J'' + 1)^2 - (L' - S')^2]}{4(J'' + 1)} \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (9c)$$

由文献[4,5]查得约化矩阵元 $\langle \| u^{(\lambda)} \| \rangle$ 与分量系数, 由(1)、(3)、(7)、(8)、(9)式就可以算得激发态 $|f^{10}[\alpha' S' L'] J'\rangle$ 的所有跃迁振子强度 $f_{J'J''}$, 其自发辐射跃迁几率为

$$A_{J'J''} = (8\pi^2 e^2 \bar{\nu}^2 / mc) \chi f_{J'J''} \quad (10)$$

$$\begin{cases} \chi^{ed} = n(n^2 + 2)^2 / 9 \\ \chi^{md} = n^3 \end{cases} \quad (11a)$$

$$\chi^{md} = n^3 \quad (11b)$$

荧光分支比和积分发射截面为

$$\beta_{J'J''} = \frac{A_{J'J''}}{\sum_{J''} A_{J'J''}} \quad (12)$$

$$\sum_{J''} \beta_{J'J''} = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 c} A_{J'J''} \quad (13)$$

结果见表 2。

3 比较与讨论

与文献[6]的计算结果比较, 晶态与非晶态 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 的光谱参数十分相近, 表明它们具有差不多相同的光谱性能。表 3 列出了 Ho^{3+} 在几种不同基质中红外部分的谱线的积分发射截面^[1,2,7], 其中以 YAlO_3 基质为最大, 五磷酸盐虽不如它大, 但却比 LaF_3 要好, 其红外部分的发射截面均大于 10^{-18} cm^2 , 荧光分支比高, 加上五磷酸盐中可以实现高浓度 Ho^{3+} 的掺杂, 因而对实现红外激光发射来说它仍不失为一种好的基质材料, 但从它的红外部分的荧光谱及有关能

级寿命的测量来看,全浓度 HoP₅O₁₄ 的红外激光发射的上能级寿命都比较短(几百纳秒量级),这对于泵浦能量转换效率会有不利影响,这可通过掺入适当的敏化剂来进行改善和提高。

Table 2 Calculated values of oscillator strength, transition rate of spontaneous emission, branching ratio of fluorescence and integrated emission cross section between the excited state $|f^{10}[\alpha' S' L'] J'\rangle$ and the lower state $|f^{10}[\alpha'' S'' L''] J''\rangle$ for Ho³⁺ ion in noncrystalline HoP₅O₁₄

Transition	Line $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Oscillator strength $f \times 10^6$		Spontaneous emission transition rate A (s ⁻¹)		Total emission probability rate $\sum A_{J'J''}$	Fluorescence branching ratio β	Integrated emission cross-section
		$f_{J'J''}^{ul}$	$f_{J''J'}^{ul}$	$A_{J'J''}^{ul}$	$A_{J''J'}^{ul}$			
⁵ I ₇ → ⁵ I ₈	5066	1.001	0.329	58.64	21.50	80.14	1	1.697
⁵ I ₆ → ⁵ I ₈	8540	0.844	0	140.57	0	167.08	0.841	1.048
→ ⁵ I ₇	3474	0.529	0.389	14.57	11.94		0.159	1.194
⁵ I ₅ → ⁵ I ₈	11111	0.183	0	51.65	0	134.19	0.385	0.227
→ ⁵ I ₇	6045	0.861	0	71.87	0		0.536	1.069
→ ⁵ I ₆	2571	0.349	0.322	5.26	5.41		0.080	0.877
⁵ I ₄ → ⁵ I ₈	13139	0.019	0	7.50	0	80.7	0.093	0.024
→ ⁵ I ₇	8103	0.246	0	36.95	0		0.458	0.306
→ ⁵ I ₆	4605	0.613	0	29.71	0		0.368	0.761
→ ⁵ I ₅	2054	0.438	0.216	4.22	2.32		0.081	0.842
⁵ F ₅ → ⁵ I ₈	15456	2.748	0	1499.28	0	1961.57	0.764	3.411
→ ⁵ I ₇	10390	1.465	0	361.12	0		0.184	1.818
→ ⁵ I ₆	6916	0.728	0.009	79.51	1.09		0.041	0.916
→ ⁵ I ₅	4339	0.476	0.0006	20.48	0.03		0.011	0.592
→ ⁵ I ₄	2237	0.004	0.0008	0.05	0.01		~ 0	0.007
⁵ S ₂ → ⁵ I ₈	18382	1.413	0	1090.64	0	2042.55	0.534	1.754
→ ⁵ I ₇	13317	1.851	0	749.55	0		0.367	2.297
→ ⁵ I ₆	9824	0.609	0	134.77	0		0.066	0.756
→ ⁵ I ₅	7271	0.276	0	33.37	0		0.016	0.343
→ ⁵ I ₄	5163	0.556	0	33.86	0		0.017	0.690
→ ⁵ F ₅	2926	0.018	0	0.36	0		~ 0	0.023
⁵ F ₄ → ⁵ I ₈	18587	3.629	0	2863.08	0	3559.73	0.804	
→ ⁵ I ₇	13521	0.775	0	323.55	0		0.091	
→ ⁵ I ₆	10047	0.993	0	228.89	0		0.064	
→ ⁵ I ₅	7476	0.913	0.001	116.52	0.13		0.033	
→ ⁵ I ₄	5368	0.294	0.0004	19.35	0.03		0.006	
→ ⁵ F ₅	3131	0.272	0.083	6.10	2.08		0.002	

Table 3 Comparison of integrated emission cross sections of several realizable lasing transitions of Ho^{3+} ion in different host crystals

Transition	Wavelength (μm)	Integrated emission cross-section ($\Sigma \times 10^{18} \text{ cm}$)			
		YAlO ₃ host crystal ^[1]	LaF ₃ host crystal ^[1]	HoP ₅ O ₁₄	
				Crystal ^[7]	Noncrystalline
$I_7 \text{ — } ^5I_8$	2.0	2.19	1.194	1.66	1.697
$^5I_6 \text{ — } ^5I_8$	1.17	1.38	0.604	0.996	1.084
$^5I_6 \text{ — } ^5I_7$	2.86	1.52	0.926	1.19	1.194
$^5I_5 \text{ — } ^5I_7$	1.65	1.40	0.615	1.028	1.069
$^5F_5 \text{ — } ^5I_8$	0.65	4.83	2.121		3.411
$^5F_5 \text{ — } ^5I_7$	0.96	2.53	1.15	1.479	1.818
$^5S_2 \text{ — } ^5I_8$	0.55	2.32	1.019	1.693	1.754
$^5S_2 \text{ — } ^5I_7$	0.76	2.99	1.319	2.206	2.297

谨向福建师大物理系林坚同志和福建师大实验中心林春森同志对本工作的支持和帮助表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Renata Reisfeld, *Lasers and excited states of rear earth*, New York, 1977, 105, 171
- 2 Alexander A. Kaminskii, *Laser Crystals*, New York, 1981, 170~311, 383-397
- 3 W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.*, **49**(10), 4424(1968)
- 4 M. J. Weber, *J. Chem. Phys.*, **57**(1), 562(1972)
- 5 B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.*, **32**, 639(1960), **34**, 279(1961)
- 6 苏 锵, 王庆元 *et al.*, *中国激光*, **16**(10), 612(1989)
- 7 Fuxi Gan, *J. Non-Cryst. Solid* 95~96 (pt. 2), 771(1987)