

# 发光晶体 $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$ 的光谱性质和 $\text{Er}^{3+}$ 的光谱参数计算

郭常新 林 泳 姚连增\* 邓 颖\*

(中国科学技术大学物理系, \* 材料系, 合肥 230026)

**提要** 制备了  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  的粉末和单晶, 测定了晶格参数、单晶吸收光谱, 激发和发光光谱。计算了吸收谱线振子强度, 根据 Judd-Ofelt 理论拟合出  $\text{Er}^{3+}$  发光光谱的三个强度参数  $\Omega_{2,4,6} = 1.74, 1.46, 0.51 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ , 计算了自发辐射电偶和磁偶跃迁振子强度和跃迁几率、辐射寿命、荧光分支比和积分发射截面等光谱参数, 讨论了  $\text{Er}^{3+}$  发光谱线出激光的可能性。

**关键词**  $\text{Er}^{3+}$  发光, 激光,  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$ , 光谱参数

$\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  是基质发光晶体, 含高浓度  $\text{Er}^{3+}$ , 其发光却没有明显的浓度猝灭。与  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  结构相同的  $\text{Na}_5\text{Nd}(\text{WO}_4)_4$  单晶已获激光输出。而  $\text{Er}^{3+}$  在  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{CaF}_2$  中都实现了激光输出<sup>[1]</sup>。对  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ <sup>[1]</sup>,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Er}$ <sup>[2]</sup>, 掺  $\text{Er}^{3+}$  磷酸盐玻璃<sup>[3]</sup> 和  $\text{ZnWO}_4 : \text{Er}$ <sup>[4]</sup> 的光谱参数和某些谱线获激光振荡已有研究。本工作的目的是制备  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  单晶, 测定它的吸收光谱和发光特性, 计算它的光谱参数, 分析它出激光的可能性。

## 1 单晶生长与结构

要测  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  的吸收光谱必需要有足够大的单晶, 但其单晶生长极为困难。先制备  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  粉末, 将 99.9%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和优级纯  $\text{H}_2\text{WO}_4$  按 1 : 6 : 9 配比, 装入刚玉坩埚, 在马弗炉中于 650 °C 煅烧 5 h 后研细再烧 3.5 h, 用去离子水洗去过量的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 获得  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  粉末。用  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  作助熔剂,  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  单晶用助熔剂缓冷法生长, 具体过程可参阅参考文献[5]。生长成的单晶尺寸达几个毫米。用 X 光衍射法确定  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  属四方晶系, 类白钨矿结构,  $I4_1/a$  空间群, 一个晶胞中分子式数  $Z = 4$ , 晶格常数  $a = 1.1351 \text{ nm}$ ,  $c = 1.1291 \text{ nm}$ , 可计算出密度  $\rho = 5.818 \text{ g/cm}^3$ , 晶体中  $\text{Er}$  浓度  $N = 2.75 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 重量浓度  $C = 13.1\%$ 。

## 2 荧光光谱和激发光谱

用日立 850 型紫外可见荧光分光光度计测定的  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  单晶的激发光谱和荧光光谱如图 1 和图 2 所示。样品是用晶粒磨碎压成片。荧光光谱测定时激发波长是 380 nm, 它激发

$\text{Er}^{3+}$  的  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$  跃迁。在可见区  $\text{Er}^{3+}$  发射线谱:  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  和  ${}^4I_{11/2}$  [峰值 410 nm, 553.6 nm(主峰)和 699 nm],  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (530 nm)。而  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2, 13/2, 11/2}$  的荧光分支比为 8.5 : 77.3 : 14.2。测激发谱时荧光监测波长为 553.6 nm(主峰)。激发光谱是  $\text{Er}^{3+}$  的 4f-4f 跃迁线谱, 属  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{9/2, 11/2}$  (365 nm, 380 nm),  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$  (406 nm) 和  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2, 5/2, 7/2}$  (443 nm, 451 nm 和 489 nm)。

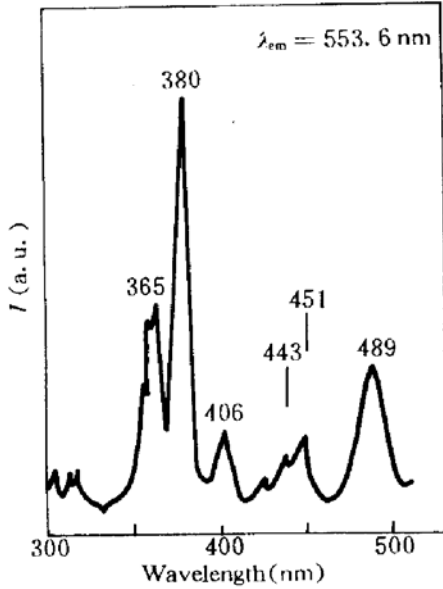


Fig. 1 Excitation spectrum of  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$

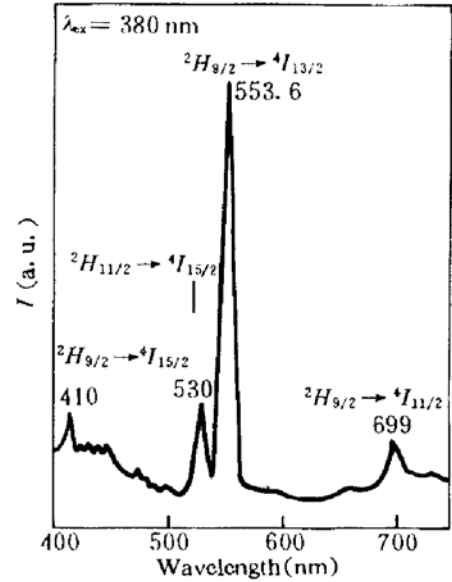


Fig. 2 Fluorescence spectrum of  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$

### 3 吸收光谱和跃迁振子强度

将  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  单晶磨成 0.11 cm 厚的薄片, 用岛津 UV-365 型紫外可见分光光度计测定

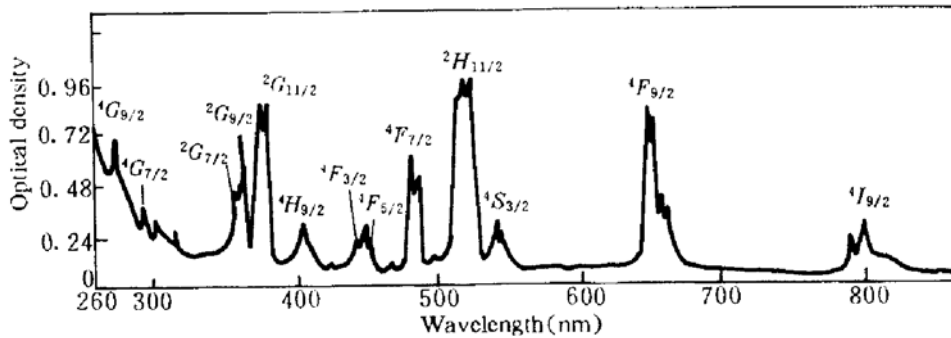


Fig. 3 Absorption spectrum of  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  crystal. The thickness of the crystal is 0.11 cm. The initial energy level of absorption peaks is the ground state  ${}^4I_{15/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$ . The symbols in the figure denote final energy levels of the peaks

了它的吸收光谱(图 3)。吸收谱短波边缘波长为 260 nm,  $E_g = 4.8$  eV。各吸收峰为  $\text{Er}^{3+}$  的 4f-4f 吸收, 初态都是基态  ${}^4I_{15/2}$ , 末态在图 3 中标出, 各吸收峰波长位置由表 1 给出。其中吸收振子强度  $p = (mc^2/\pi e^2 N \bar{\lambda}^2) \int K(\lambda) d\lambda^{[6]}$ , 式中  $m, e$  为电子质量和电荷,  $c$  为光速,  $N$  为  $\text{Er}$  浓度,  $\bar{\lambda}$  为谱线中心波长,  $K(\lambda)$  为波长  $\lambda$  处的吸收系数, 积分对每一谱线进行。因  $\int K(\lambda) d\lambda = (1/0.43L) \int D(\lambda) d\lambda^{[7]}$ , 式中  $D(\lambda)$  是吸收光谱光密度,  $L$  为被测晶体厚度, 可由吸收光谱确定此积分, 从而确定  $\text{Er}^{3+}$  的各吸收跃迁振子强度, 结果列于表 1。

Table 1 Absorption transitions and oscillator strength of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  crystal

Transitions	Wavelength (nm)	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Oscillator strength	
			$P_{\text{exp.}} (10^{-6})$	$P_{\text{calc.}} (10^{-6})$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	804	12348	0.54	0.37
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	654	15291	1.94	1.80
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	544	18382	0.71	0.23
$\rightarrow ^2H_{11/2}$	522	19157	4.52	4.22
$\rightarrow ^4F_{7/2}$	487	20534	1.11	1.27
$\rightarrow ^4F_{5/2}$	450	22222	0.43*	0.46
$\rightarrow ^4F_{3/2}$	442	22624	0.43*	0.46
$\rightarrow ^2H_{9/2}$	406	24631	0.45	0.41
$\rightarrow ^2G_{11/2}$	378	26455	8.80	8.96
$\rightarrow ^2G_{9/2}$	365	27397		
$\rightarrow ^2K_{15/2}$	360	27778		
$\rightarrow ^2G_{7/2}$	354	28249		
$\rightarrow (^2P, ^2D)_{3/2}$	318	31447		
$\rightarrow ^4G_{5/2}$	302	33113		
$\rightarrow ^4G_{7/2}$	293	34130		
$\rightarrow ^4G_{9/2}$	273	36630		

$\Omega_2 = 1.74 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 0.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $RMS = 2.9 \times 10^{-7}$

\* Because of overlap, the two transitions were counted as one.

## 4 光谱参数计算

据 Judd-Ofelt 谱线强度理论<sup>[7~9]</sup>,  $4f^N$  电子组态的  $SLJ$  能级到  $S' L' J'$  跃迁的谱线强度为

$$S_{JJ'} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^N[SL]J \| U^{(\lambda)} \| 4f^N[S' L']J' \rangle|^2 \quad (1)$$

式中三个参数  $\Omega_{\lambda}$ , 与  $J$  无关,  $U^{(\lambda)}$  为单位张量算符。  $\text{Er}^{3+}$  的约化矩阵元  $\langle 4f^N[SL]J \| U^{(\lambda)} \| 4f^N[S' L']J' \rangle$  的值可以从文献[10,11] 查到。式(1) 含三个  $\Omega_{\lambda}$  参数, 常称此式为三参量公式。电偶极跃迁谱线强度<sup>[12]</sup>

$$P_{ed} = \frac{8\pi^2 mc}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'} \quad (2)$$

式中  $\bar{\lambda}$  为谱线中心波长,  $n$  为折射率。由于  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  结构和  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$  相近, 这里采用了  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$  单晶折射率值 1.81<sup>[13]</sup>。  $h$ ,  $m$  和  $c$  分别为普朗克常数, 电子质量和光束。对满足跃迁选择定则  $\Delta s = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1 (0 \nrightarrow 0)$  的磁偶极跃迁谱线强度  $P_{md}$  由下式确定<sup>[10,14,15]</sup>

$$P_{md} = \frac{2\pi^2 n}{3hmc\bar{\lambda}(2J+1)} \left| \sum_{SL, S' L'} C(SL)C(S' L') \langle 4f^N[SL]J \| \vec{L} + 2\vec{S} \| 4f^N[S' L']J' \rangle \right|^2 \quad (3)$$

式中  $\text{Er}^{3+}$  的中介耦合系数  $C(SL), C(S' L')$  可由文献[10] 查到。对矩阵元  $\langle 4f^N[SL]J \| \vec{L} + 2\vec{S} \| 4f^N[S' L']J' \rangle$ , 当  $J' = J - 1$  时为  $\hbar\{[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]/4J\}^{1/2}$ , 当  $J' = J$  时为  $\hbar[(2J+1)/4J(J+1)]^{1/2}[S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)]$ , 当  $J' = J + 1$  时为  $\hbar\{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]/4(J+1)\}^{1/2}$ 。

按表 1 给出的  $\text{Er}^{3+}$  从基态  $^4I_{15/2}$  到 8 个激发态跃迁的吸收振子强度  $P_{\text{exp.}}$  (都是电偶跃迁),

根据式(2)和(1),用最小二乘法可拟合出光谱参数  $\Omega_2 = 1.74 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $\Omega_6 = 0.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。均方根偏差  $RMS$  为  $2.9 \times 10^{-7}$ 。根据这三个光谱参数,可由公式(1~3)以及下述公式(4~7)计算出各激发态之间和激发态和基态之间荧光谱线振子强度  $P_{em}$ (即  $P_{ed} + P_{md}$ ),自发跃迁几率  $A_r$ ,辐射寿命  $\tau$ ,荧光分支比  $\beta_c$  和积分发射截面  $\Sigma$ ,结果如表 2。

$$A_r = (8\pi^2 e^2 n^2 / mc \bar{\lambda}^2) P_{em} \quad (4)$$

$$\tau = 1 / \sum_{S' L' J'} A_r [(SL)J; (S' L')J'] \quad (5)$$

$$\beta_c = A_r [(SL)J; (S' L')J'] / \sum_{S' L' J'} A_r [(SL)J; (S' L')J'] \quad (6)$$

$$\Sigma = (\bar{\lambda}^2 / 8\pi n^2 c) A_r [(SL)J; (S' L')J'] \quad (7)$$

Table 2 Oscillator strength  $P_{em}$ , transition probability  $A_r$ , radiative lifetime  $\tau$ , fluorescent branch ratio  $\beta_c$  and integral emission cross-section  $\Sigma$  of the radiative transitions of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  crystal

Transitions	Wavelength (nm)	$P_{em}(10^{-6})$		$A_r$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_r$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\tau$ (ms)	$\beta_c$	$\Sigma$ ( $10^{-18} \text{ cm}^2$ )
		$P_{ed}$	$P_{em}$					
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1542	0.82	0.65	134.9	134.9	7.413	1.000	1.30
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2748	0.41	0.56	28.0	113.5	8.811	0.245	0.86
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	988	0.39		86.3			0.755	0.34
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3398	0.09		1.5	1690.1	0.592	0.001	0.08
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1935	0.74		42.7			0.025	0.65
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	1136	0.47		79.6			0.047	0.42
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	654	3.03		1566.3			0.927	2.68
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1657	0.62		43.2	1066.2	0.938	0.041	0.55
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1211	0.17		24.8			0.023	0.15
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	841	0.97		291.6			0.274	0.85
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	544	0.98		706.6			0.663	0.87
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	530	5.46		4238.4	4238.4	0.236	1.000	4.82
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	1090	0.16		28.5	2842.9	0.352	0.010	0.14
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	840	0.05		15.0			0.005	0.04
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	699	0.91		406.9			0.143	0.81
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	554	1.71		1215.6			0.428	1.51
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	410	0.91		1176.9			0.414	0.80

$\text{Er}^{3+}$  有近 30 种晶体和 10 多个通道可产生激光输出<sup>[16]</sup>,是稀土离子中激光通道最多的离子。据文献[17]指出,具有大的振子强度和积分发射截面  $\Sigma (>10^{-18} \text{ cm}^2)$  的跃迁可以产生激光输出。从表 2 看到  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  单晶中有四个通道的积分发射截面大于  $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ,它们是  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $1.54 \mu\text{m}$ ),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $654 \text{ nm}$ ),  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $530 \text{ nm}$ ) 和  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  ( $553.6 \text{ nm}$ ),这些跃迁有可能产生激光发射。其中  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  是  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  发射主峰,在  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  ( $380 \text{ nm}$ ) 激励下,到达  $^4G_{11/2}$  能级的电子很快弛豫到  $^2H_{9/2}$  能级(此二能级间差  $1767 \text{ cm}^{-1}$ ,约为  $(\text{WO}_4)^{2-}$  离子团 2 个拉伸振动声子能量),向  $^4I_{13/2}$  能级辐射跃迁发出  $553.6 \text{ nm}$  的主峰。且文献[10]实测  $^2H_{9/2}$  能级寿命比  $^4G_{11/2}$  的长 30 倍,这有利于  $^2H_{9/2}$  成为亚稳态激光能级。

## 参 考 文 献

- 1 苏 锵, 王庆元, 于亚勤 等.  $\text{Er}^{3+}$  离子及  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  晶体的光谱性质. 中国激光, 1986, 13(11): 714
- 2 王庆元, 张思远, 武士学 等. 用 Judd-Ofelt 理论计算 YAG:  $\text{Er}^{3+}$  晶体中  $\text{Er}^{3+}$  的光谱参数. 光学学报, 1986, 6(4): 307
- 3 祁长鸿, 张秀荣, 蒋亚丝 等. 磷酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的光跃迁和激光作用. 中国激光, 1991, 18(1): 16
- 4 田玉金, 刘明果. 钪离子在钨酸铈晶体中的光谱性质. 中国激光, 1993, A20(2): 121
- 5 姚连增.  $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{WO}_4)_4$  晶体的光谱特性研究. 中国激光, 1991, 18(10): 796
- 6 W. F. Krupke. Radiative transition probabilities within the  $4f^8$  ground configuration of Nd: YAG. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1971, QE-7(4): 153
- 7 吴光照. Judd-Ofelt 模型及其应用. 发光与显示, 1980, 4: 31
- 8 B. R. Judd. Optical absorption intensities in rare earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, 127: 750
- 9 G. R. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37: 511
- 10 M. J. Weber. Probabilities for radiative and nonradiative decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ . *Phys. Rev.*, 1967, 157: 262
- 11 W. T. Carnall *et al.*. Energy levels of trivalent-lanthanide aquo-ions, IV. *J. Chem. Phys.*, 1968, 49(10): 4424
- 12 W. F. Krupke. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare earth-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{LaF}_3$  single crystals. *Phys. Rev.*, 1966, 145: 325
- 13 郭常新, 潘 峻.  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$  的晶体生长和光学特性研究. 中国稀土学报, 1991, 9(2): 135
- 14 B. G. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Wiley, New York, 1965. Chapter 3
- 15 W. T. Carnall *et al.*. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution, I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . *J. Chem. Phys.*, 1965, 42(11): 3797
- 16 A. A. Kaminskii. Laser Crystals: Their Physics and Properties, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981. Chapter 5. 中译本, A. A. 卡明斯基. 激光晶体, 第五章, 激活介质激光晶体汇总表, 科学出版社, 1981
- 17 J. A. Caird. Characteristics of room-temperature 2.3  $\mu\text{m}$  laser emission from  $\text{Tm}^{3+}$  in YAG and  $\text{YAlO}_3$ . *IEEE J. Quant. Electr.*, 1975, QE-11(11): 874

## Spectral Properties of $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$ Luminescent Crystal and Spectral Parameter Calculations of $\text{Er}^{3+}$

Guo Changxin Lin Yong Yao Lianzeng\* Deng Ying\*

(Department of Physics, \* Department of Material Science,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The powder and single crystal of  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$  have been prepared and their lattice parameters, absorption, excitation and fluorescence spectra have been measured. Meanwhile, the oscillator strength has been calculated from the absorption spectrum. According to Judd-Ofelt theory the spectral strength parameters  $\Omega_2 = 1.74 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 0.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  of  $\text{Er}^{3+}$  have been fitted. Then the spectral parameters of  $\text{Er}^{3+}$  including spontaneous emission electric-dipole and magnetic-dipole oscillator strengths, transition probabilities, radiative lifetime, fluorescent branch ratio and integral emission cross-section have been calculated. Finally, the probability of emitting laser radiation of  $\text{Er}^{3+}$  is discussed.

**Key words** luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ , laser,  $\text{Na}_5\text{Er}(\text{WO}_4)_4$ , spectral parameter