

Pr³⁺ 在氟化物玻璃(ZBLAN)中的能级和光学吸收特性

王 劫 陈一兹 于福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 通过实验测量了 Pr³⁺ 在氟化物玻璃中的光学吸收, 根据 Judd-Ofelt 理论计算了 Pr³⁺ 离子的振子强度、辐射跃迁几率、分支比等光谱参数。并通过对能级的拟合, 给出了 Pr³⁺ 在玻璃介质中的 Slater 参数、自旋-轨道耦合和电子组态相互作用参数。

关键词 稀土金属离子 吸收光谱, 重金属氟化物玻璃。

1 引 言

由 ZrF₄ 等构成的多组分重金属氟化物玻璃具有优良的可见到红外透光性能(230~8000 nm)^[1]。它们易于制备, 掺杂浓度高。更重要的是, 这种材料的最高声子能量不超过 600 cm⁻¹, 远低于氧化物玻璃, 成为日益受重视的基质材料。Pr³⁺ 离子的光谱性质在晶体、石英玻璃^[2]和某些氟化物玻璃^[3]中已有详尽的讨论。但在掺杂离子与基质的相互作用方面还未见到系统的讨论, 本文给出了 Pr³⁺ 离子在氟化物玻璃中的吸收性质, 计算了有关光谱数据, 并对玻璃基质对 Pr³⁺ 离子能级的影响作了较细致的探讨。

2 实验结果

掺 Pr³⁺ 样品的几何尺寸为 5×5×4 mm, 掺杂浓度 1.5 mol%。基质玻璃由 ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF 构成。吸收谱在 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 型分光仪上测量。样品的折射率 n 由国产 V 棱镜折射率仪测量如图 1 所示。根据柯西公式: $n = A + B/\lambda^2$, 拟合得 $A = 1.4931$, $B = 3576.75 \text{ nm}^2$ 。

2.1 光谱参数

掺 Pr³⁺ 离子样品的光学吸收谱和荧光谱如图 2、图 3 所示。吸收谱测量范围为 400~2500 nm。荧光谱是用氩离子激光器的 476.5 nm 激发样品, 由于 ³P₀、³P₁

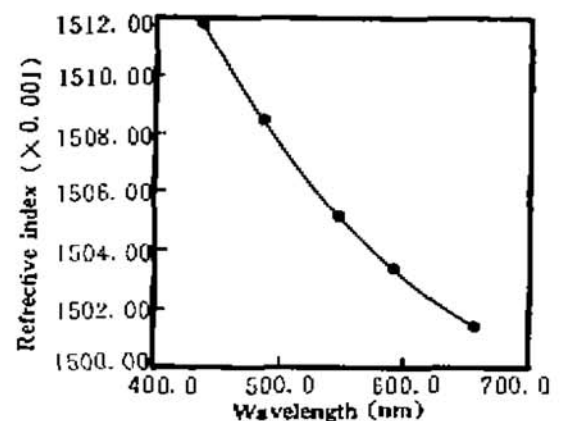


Fig. 1 Dependence of refractive index n or wavelength λ

和¹I₆ 较近,故也观察到了后二者的发光。

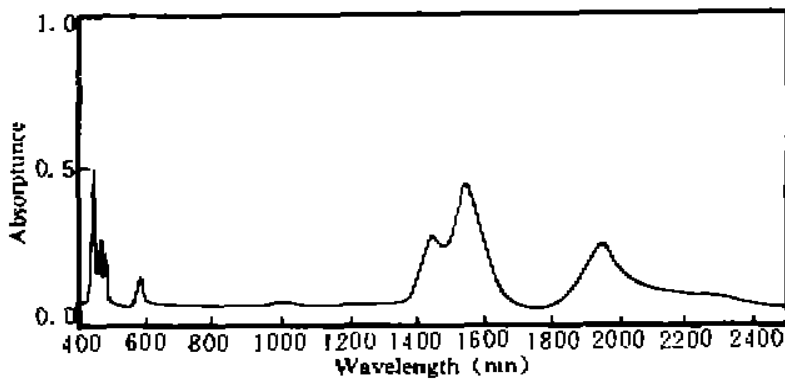


Fig. 2 Absorption spectrum of Pr³⁺ in ZBLAN glass.
Concentration of Pr³⁺ in the sample is 1.5 mol%

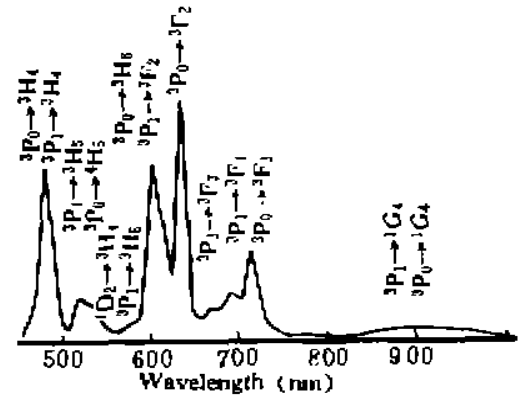


Fig. 3 Fluorescence spectrum of Pr³⁺ in ZBLAN glass under excitation from argon ion laser at 476.5 nm. Filter CB3 is inserted at $\lambda \approx 800$ nm

根据测得的吸收谱,可由下式求出基态到各个激发态的振子强度

$$f_{osc} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1)$$

式中 m 、 e 分别为电子的质量和电荷, c 为光速, N 为 Pr³⁺ 离子的浓度 (cm⁻³)。 $\alpha(\nu)$ 是在频率 ν 处的吸收系数。表 1 给出了各能级的吸收振子强度。在计算振子强度时,由于 ³H₆ - ³F₂ 和 ³P₁ - ¹I₆ 的吸收带高度重叠,无法准确求得各自的吸收系数,在处理时按单带处理。

Table 1. Optical absorption peak wavelength f_{max} and f_{cut} of Pr³⁺ ions in ZBLAN glass

energy level	peak wavelength	f_{max} ($\times 10^{-3}$)	f_{cut} ($\times 10^{-3}$) ^{a)}	$(f_{max} - f_{cut})$ ($\times 10^{-3}$)
³ H ₅	—	—	—	—
³ H ₆	~ 2200	158	160	- 2
³ F ₂	1947.0	—	—	—
³ F ₃	1538.2	293	272	21
³ F ₄	1442.6	108	141	- 33.0
¹ G ₄	1009.6	9.7	13.0	- 3.3
¹ D ₂	587.4	89.6	45.8	43.8
³ P ₀	479.0	96.1	160	- 63.9
³ P ₁	466.2	203	231	- 28
¹ I ₆	~ 463	—	—	—
³ P ₂	441.9	409	—	—

note; a) refer to the discussions later

根据 Judd-Ofelt 理论^[9], 光谱线的强度为

$$S_{ed} = \Omega_2 \| U^{(2)} \|^2 + \Omega_4 \| U^{(4)} \|^2 + \Omega_6 \| U^{(6)} \|^2 \quad (2)$$

式中 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 为唯象参量(即强度参数), 由于 $\| U^{(t)} \|^2$ 对基质不敏感, 在计算中采用了文献[6]的数据。电偶极子的振子强度为:

$$f = \frac{8\pi^2 m \nu}{2h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ed} \quad (3)$$

式中 n 为在波长 λ 处的折射率, J 为 Pr³⁺ 离子的基态值。另一方面, 由吸收谱可求得 S_{ed} :

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3 N \lambda}{3hc(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{J,J'} \quad (4)$$

代入(2)通过最小二乘法可求出 Ω_i 。能级 $J-J'$ 的自发辐射跃迁几率为:

$$A(J-J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{J,J'} \quad (5)$$

激发态 J 的辐射寿命和荧光分支比分别为:

$$\tau_r = 1 / \sum_{J'} A(J-J'), \quad \beta = A(J-J') / \sum_{J'} A(J-J') \quad (6)$$

对于激光材料而言,受激发射截面是一个重要参数, Pr^{3+} 离子的峰值受激发射截面为^[10]:

$$\sigma_{J-J'}^0 = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2} \frac{1}{\Delta\lambda} A(J-J') \quad (7)$$

其中 $\Delta\lambda$ 为荧光的线宽。所有计算值列于表 2。

Table 2. Radiative transition probability, branching ratio and peak stimulated emission cross section of Pr^{3+} ions in ZBLAN glass

	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	A (s^{-1})	β (%)	σ^0 ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)	τ^{rad} (ms)
${}^3P_0 - {}^3H_4$	~ 480	19	17071.6	67.10	2.8	39.3
3H_5	533.7	~ 10	0	0	0	
3H_6	601.4	19	3012.2	11.84	1.2	
3F_2	631.0	11.8	1104.0	4.34	0.9	
3F_3	694.3	15	0	0	0	
3F_4	712.1	15	3637.9	14.30	3.7	
1G_4	906.0	23.6	615.6	2.42	1.0	
1D_2	—	—	—	—	—	
${}^3P_1 - {}^3H_4$	~ 470	~ 5	5718.1	24.03	3.5	42.0
3H_5	518.2	~ 10	9452.2	39.72	4.0	
3H_6	584.6	~ 12	1879.1	7.90	1.1	
3F_2	601.4	19	390.3	1.64	0.2	
3F_3	670.6	14.7	2949.4	12.39	2.4	
3F_4	694.3	15	3077.6	12.93	2.8	
1G_4	872.5	41.3	327.0	1.37	2.7	
1D_2	—	—	—	—	—	
3P_0	—	—	—	—	—	

拟合出的强度参数是: $\Omega_2 = 4.4 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, $\Omega_4 = 5.1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_6 = 4.1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ 。本文得到的 Ω_2 和 Ω_6 均小于 Pr^{3+} 离子在氟化物玻璃中的值^[11]。根据 Jorgensen 和 Reisfeld 的看法^[12], Ω_2 表示了共价键的数量, Ω_6 与基质的刚性有关。因此样品的离子化倾向较在氟化物玻璃中的弱。理论计算的振子强度和实验测得的振子强度之间的误差由均方根偏差 δ_{rms} 表示:

$$\delta_{rms} = \left[\frac{\sum (f_{\text{max}} - f_{\text{cal}})^2}{N_{\text{trans}} - N_{\text{param}}} \right]^{1/2} \quad (8)$$

在此 N_{trans} 为跃迁数目, N_{param} 为所用参数的个数, 求得 $\delta_{rms} = 4.6 \times 10^{-7}$, 与文献报道的基本相同^[11]。

本文已对掺 Pr^{3+} 氟化物体系的吸收性质进行了讨论。实验和理论计算给出了 Pr^{3+} 的重要的光谱参数。通过对吸收谱的计算, 求出了 $f-f$ 跃迁的振子强度; 应用 Judd-Ofelt 电偶极子

理论, 获得了 Pr³⁺ 在氟化物玻璃中的辐射跃迁几率、辐射寿命和分支比。并根据实验测得的荧光谱, 求出了某些能级的受激发射截面。

2.2 能量参数

如前所述, 当 Pr³⁺ 离子掺杂到基质中后, 由于受到配位场的作用, 能级相对于自由离子将略有偏移。具体可归结为 Pr³⁺ 离子的能级参数, 包括两体相互作用参数 F_k , 自旋-轨道耦合 ζ_4f 以及电子组态相互作用 α, β, γ 的变化。反之, 通过对能级的拟合, 求出这些参数在不同基质中的变化, 也可从一个方面反映出掺杂离子与基质的作用。Wong^[13] 提出了计算稀土离子在受到微扰时能级变化的方法。本文关心的是实际存在的移动与能级参数的关系, 而不是去预言移动是多少。因此, 作者采用了多参数的直接拟合求能量参数, 即以上述 7 个参数为自变量, 根据实验测出的能级, 拟合出能级参数值。最终结果见表 3。

Table 3. Energy parameters of Pr³⁺ ions in ZBLAN glass

	F_2	F_4	F_6	ζ_4f	α	β	γ
free ion	322.44	49.45	4.89	758.82	23.68	-585.41	727.78
ZBLAN	290.85	43.35	4.10	705.2	17.22	-606.98	1565
LaF ₃ ^{a)}	290.14	44.88	4.11	724.04	15.96	-943.25	1604
Zn ₃ (PO ₃) ₄ · (NaPO ₃) ₆ ^{b)}	312	48.43	5.01	725.12	8.0	-639.01	—

note: a) by fitting the absorption spectra from reference [14]

b) from reference [15]

3 讨 论

3.1 参数的拟合

注意到根据 Judd-Ofelt 参量 Ω_i 拟合出的 f_{osc} 并不完全适合于 Pr³⁺ 的所有吸收带。当取红外部分吸收带时, f_{osc} 与 f_{osc} 可很好地符合 (δ_{rms} 在 10^{-7} 量级), 而当加入 ³P₂ 后, 拟合就不那样好了。这可能是由于该吸收带已接近于 4fⁿ⁻¹z 电子组态, 从而使 Judd-Ofelt 理论中关于不同电子组态间的能量差要远大于跃迁能的假设已不太满足。作者就以下两种情况拟合了不同的 Ω_i 值, 见表 4。

Table 4. Values of Ω_i ($\times 10^{-20}$) by fitting different energy levels

	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\delta_{rms} (\times 10^{-7})$
a)	0.315	4.87	4.40	12.0
b)	0.438	5.06	4.11	4.6
a) ³ H ₄ → ³ H ₆ , ³ F ₂			b) ³ H ₄ → ³ H ₆ , ³ F ₂	
	³ F ₃		³ F ₃	
	³ F ₄		³ F ₄	
	¹ G ₄		¹ G ₄	
	¹ D ₂		¹ D ₂	
	³ P ₀		³ P ₀	
	³ P ₁ , ¹ I ₆		³ P ₁ , ¹ I ₆	
	³ P ₂			

因此, 在 b) 情况下, 所得的 δ_{rms} 较小。前文即以此情况下拟合的 Ω_i 作为体系的强度参数。

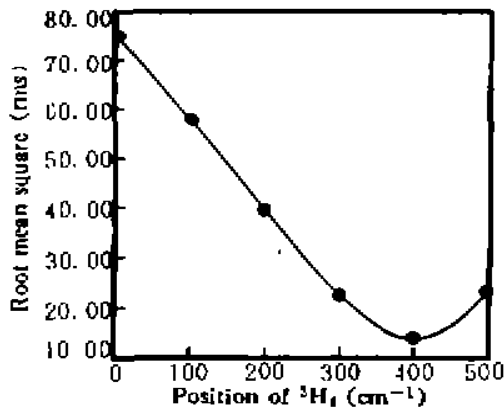


Fig. 4 Position of ground state 3H_4 of Pr^{3+} vs δ_{rms}

F_6/F_2 值分别为 0.138 和 0.0151 (根据计算, 在氟化物玻璃中分别是 0.1501 和 0.0143, 偏差主要是由于计入了电子组态相互作用), 则 Pr^{3+} 的能级可用两个参数 F_2 和 ζ_{4f} 表示出如表 5 所列。

Table 5. Measured and calculated energy levels of Pr^{3+} ions in ZBLAN glass

	E_{exp}	$E_{calc}(1)^{a)}$	$E_{calc}(2)^{a)}$
3H_4	0	399.7	546
3H_5	—	2424.8	2577.9
3H_6	~ 4545	4545.3	4546.2
3F_2	5238	5132.2	4699.0
3F_3	6488	6479.1	5893.2
3F_4	6924	6939.6	6353.7
1G_4	9862	9861.9	8449.3
1D_2	17047	17047.1	15255.3
3P_0	20920	20919.2	18073.7
3P_1	21496	21510.8	18171.0
1I_6	~ 21600	21600.0	18665.4
3P_2	22696	22682.1	19836.7
δ_{rms}	—	13.6 ^{b)}	2160.9 ^{b)}

note: a) $E_{calc}(1)$ is calculated in terms of 7 parameters and $E_{calc}(2)$ is done in the light of F_2 and ζ_{4f} , which are 245.33 cm^{-1} and 745.22 cm^{-1} , respectively.

b) let ${}^3H_4 = 400 \text{ cm}^{-1}$

利用 F_2 参数, 易于得到 Racah 参数^[4]。

Satten 研究了稀土离子的 Slater 积分 F_2 与原子序数 Z 的关系^[7], 给出了经验关系式 $F_2 = 12.82(Z - \sigma)$, 式中 $\sigma = 34$ 为屏蔽常数。由此求得 $F_2 = 320.5 \text{ cm}^{-1}$, 比自由离子和在氟化物玻璃中的 F_2 均大。这个经验公式对 Pr^{3+} 的适应性并不太好。

对于三价 Pr^{3+} 离子, 由于 $4f$ 电子间的 Coulomb 作用与自旋-轨道作用基本上是同一数量级, 因而态不再是纯粹的 Russell-Saunders 耦合 ($H_{coul} \gg H_{s.o.}$) 或 jj 耦合 ($H_{coul} \ll H_{s.o.}$)。图 5 是根据 L-S 耦合和 jj 耦合计算的 Pr^{3+} 能级位置。图中纵坐标为 $(E - q) / \sqrt{q + \zeta_{4f}^2}$, 横坐标为 $0.06q / (1 + 0.06q)$, $q = \zeta_{4f} / F_2$, E 为 Pr^{3+} 能级的能量值。当 $q \rightarrow 0$ 时, 表示纯 Russell-Saunders 耦合, 反之, $1/q \rightarrow 0$, 耦合将以 jj 形式为主。根据实验数据求得的 F_2 和 ζ_{4f} 代入坐标中, 画出了

Pr^{3+} 的能级位置。可以看出这与实验符合的很好, 因此, 对于 Pr^{3+} 的低能态能级, 它们更靠近纯 L-S 态。

3.3 基质的影响

尽管稀土离子受环境的影响较弱, 但在不同的配位场中仍表现了不同的光谱特性。从发射光谱看, 随着稀土离子与配位体之间共价键成分的增加, 即配位体对激活离子的极化作用增强, 峰值向短波方向移动^[4]。共价键的作用可用共价键因素 β 表征。 β 近似为: $\beta \approx B/B_f$, $B = F_2 - 5F_4$ 。下标 f 表示自由离子。对氟化物玻璃共价键的成分的顺序依次 β 为 $(0.98) < \text{Zn}_3(\text{PO}_3)_6 \cdot (\text{NaPO}_3)_6$ $(0.93) < \text{LaF}_3$ (0.87) 。

共价键对发光离子的作用本质是由于 $4f$ 电子被配位体的电子云所覆盖, 从而减少了有效电荷数。因而可以期望基质中离子的参数要小于相应的自由离子参数。从表 4 可看出, 相对与自由离子, 在氟化物玻璃、磷酸盐玻璃与晶体中, F_2 和 ζ_{4f} 分别下降了 9.8%、3.2%、10% 和 7.0%、4.4%、4.4%, 而电子组态相互作用参数 α 、 β 、 γ 却比径向积分参数敏感得多。这可能与配位体改变了 Pr^{3+} 离子不同电子组态的电子云之间的相对位置有关。

不同配位体对 Pr^{3+} 离子的作用有一定差异, 但并没有强烈地改变 Pr^{3+} 的能级结构。但根据 Pr^{3+} 的不同表现, 又能知道基质的情况。当然, 本文关心的是 Pr^{3+} 的光谱性质, 并对吸收特性进行了较详尽地研究。有关发射特性的实验研究目前正在进行中。

作者衷心感谢中国科学院上海光学精密机械研究所夏青生、沈红卫等同志测试了样品的折射率。

参 考 文 献

- [1] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas *et al.*, Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verres dope au Nd^{3+} . *Mat. Res. Bull.*, 1975, 10(4): 243~246
- [2] 干福熹, 姜中宏, 蔡英时, 无机玻璃中稀土氧化物的光学及光谱性质. I. 三价稀土离子的吸收光谱. *科学通报*, 1963, 12: 41~44
- [3] M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld, Spectroscopy of $\text{Pr}(\text{III})$ in zirconium fluoride glass. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 7(2): 108~114
- [4] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3): 750~761
G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3): 511~520
- [5] W. J. Weber, Excited states of Pr^{3+} in LaF_3 . *J. Chem. Phys.*, 1968, 48(10): 4774~4780
- [6] J. A. Caird, W. T. Carnall, I. P. Hessler, The terbium chloride-aluminum chloride vapor system. II. spectral intensity analysis. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74(6): 3225~3233
- [7] J. A. Adam, W. A. Sibley, Optical transitions of Pr^{3+} ions in fluorozirconate glass. *J. Non-cryst. Solids*, 1985, 76(3): 267~279

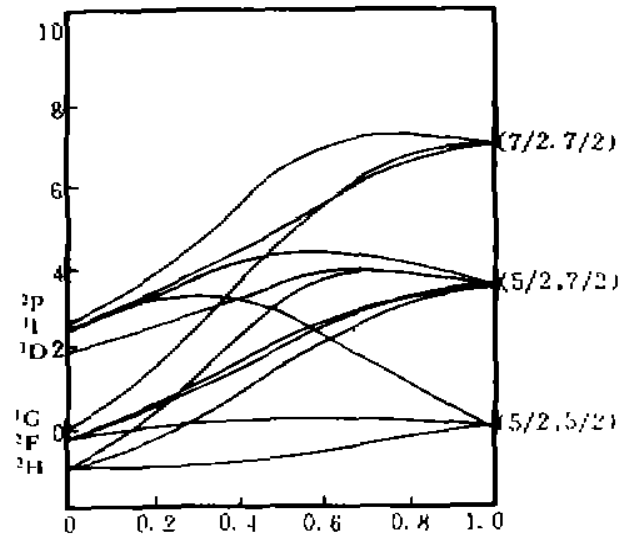


Fig. 5 Energy levels of $4f^2$ configuration in intermediate coupling. The ordinate and abscissa values refer to the text. For Pr^{3+} ion in ZBLAN glass the abscissa value is about 0.14

- [8] C. K. Jorgensen, R. Reisfeld, Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. *J. Less-common Mat.*, 1983, **93** (1): 107~112
- [9] 干福熹, 玻璃的光学和光谱性质. 上海, 科学技术出版社, 1992
- [10] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (John Wiley & Sons, Inc., 1965)
- [11] E. Y. Wong, Taylor series expansion of the intermediate coupling energy levels of Nd^{3+} and Er^{3+} . *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**(2): 544~546
- [12] H. H. Caspers, H. E. Rast, R. A. Buchanan, Energy levels of Pr^{3+} in LaF_3 . *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(6): 2124~2128
- [13] S. V. J. Lakshman, A. S. Kumar, Spectral absorption properties of Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} ions in zinc sodium phosphate glass. *Phys. Chem. Glasses*, 1988, **29**(4): 146~149
- [14] E. H. Carlson, G. H. Dieke, The state of Nd^{3+} ions as derived from the absorption and fluorescence spectra of NdCl_3 and their zeeman effects. *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**(5): 1602~1609
- [15] R. A. Satten, Analysis of the spectrum of the Nd^{3+} ion in the bromate crystal. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(4): 637~648
- [16] R. D. Cowen, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, (University of California Press, 1981) [17] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage *et al.*, Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass. *Phys. Rev.*, 1983, **B27**(11): 6635~6648

Energy Level and Optical Absorption Properties of Pr^{3+} Ions in Fluoride Glass (ZBLAN)

Wang Ji Chen Yihong Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 10 October 1994; revised 2 February 1995)

Abstract Optical absorption spectrum of Pr^{3+} ions in ZBLAN glass has been measured. The spectral parameters including oscillator strength, emission transition probability and branching ratios of Pr^{3+} have been calculated, in terms of Judd-Ofelt theory. Slater parameters, spin-orbit coupling parameters and configuration interaction parameters of Pr^{3+} in the glass are given by fitting the energy levels.

Key words rare-earth ions, absorption spectrum, fluoride glass (ZBLAN).