

氟化铟基玻璃中 Er^{3+} 离子光谱性质的研究*

王英剑 林凤英 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 测定了掺 Er^{3+} 氟化铟基玻璃的吸收光谱、激发光谱和荧光光谱, 计算了该玻璃的强度参数 $\Omega(t = 2, 4, 6)$, 给出了 Er^{3+} 离子的发光特性 ($A, \sigma_p, \beta, \tau_0$) 的计算结果, 并与掺 Er^{3+} 的氟锆酸盐玻璃做比较, 解释了基质玻璃对 Er^{3+} 离子发光特性的影响。

关键词 氟化铟基玻璃, Er^{3+} 离子, 光谱性质。

1 引 言

对铒离子掺杂的晶体和玻璃的光谱研究在六十年代就有了很多^[1], 并获得了九个通道的激光跃迁^[2], 其中 $1.54 \mu\text{m}$ 激光处于大气窗口, 损耗较低, 且对人眼安全。在这些玻璃中, 对氧化物玻璃、磷酸盐玻璃和氟磷酸盐玻璃掺杂稀土离子研究较多。随着氟化物玻璃的出现, 特别是重金属氟化物玻璃的出现, 人们对研究这些玻璃的稀土掺杂的光谱性质很感兴趣。关于稀土掺杂的氟化锆基玻璃已有很多报道^[3], 而氟化铟基玻璃比氟化锆基玻璃和其它种类的玻璃有更宽的红外透过范围, 更低的声子能量, 且已制成光纤, 在上转换发光过程中, 尤其是在 $0.54 \mu\text{m}$ 处效率更高, 因此它是一种具有良好应用前景的激光材料^[4]。

本文对新组分氟化铟基玻璃中掺杂 Er^{3+} 离子, 测定和计算了玻璃的光谱性质, 并给出了计算结果。

2 光谱特性的计算方法

稀土离子的光辐射主要是电偶极跃迁。自由稀土离子的 $4f$ 内壳层跃迁由于不涉及宇称的改变, 因而是禁戒的。但在配位场中, 由于结构网络振动和配位场位能展开中奇宇称部分, 使 $4f$ 和 $5d$ 混杂而消除了一定的禁戒, 因此可产生辐射跃迁。对两个 J 族能级之间的 $J - J'$ 跃迁, 应用 Judd-Ofelt 理论^[5, 6], 可以较好地予以解决。

由该理论可得出谱线强度 $S_{JJ'}$

$$S_{JJ'} = \sum \Omega_t | \langle \Psi_J \| U^+ \| \Psi_{J'} \rangle |^2, \quad t = 2, 4, 6 \quad (1)$$

式中 $\| U^+ \|$ 为约化矩阵的张量算符。 $| \langle \Psi_J \| U^+ \| \Psi_{J'} \rangle |^2$ 为约化矩阵元。 $S_{JJ'}$ 为电偶极矩

* 国家自然科学基金资助项目。

跃迁的谱线强度, Ω 为谱线强度参数, 取决于基质材料的配位特性。谱线强度和积分吸收系数、自发辐射几率有密切的关系:

$$\int k(\lambda) d\lambda = [8\pi^3 N \lambda e^2 (n^2 + 2)^2 / 3hc(2J + 1) 9n] S_{JJ'} \quad (2)$$

$$A_{JJ'} = [64\pi^4 e^2 n(n^2 + 2)^2 / 3h(2J + 1)\lambda^3 9] S_{JJ'} \quad (3)$$

n 为玻璃的折射率, λ 相应于 $J - J'$ 跃迁的平均波长, J 为量子数。

振子强度也是一个重要的参数, 其表达式为:

$$f_{\text{exp}} = [mc/\pi e^2 N] \int k(\lambda) d\lambda, \quad f_{\text{cal}} = [8\pi^2 m\lambda(n^2 + 2)^2 / 3h(2J + 1) 9n] S_{JJ'} \quad (4)$$

m 为电子质量, e 为电子电量, N 为每立方厘米所有的掺杂离子数目。

受激发射截面 σ_p 表达式为:

$$\sigma_p = (\lambda_p^4 / 8\pi c n^2 \Delta\lambda_{\text{eff}}) A_{JJ'} \quad (5)$$

λ_p 为荧光光谱的重心波长, $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 为荧光谱宽(有效半高宽)。荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_0 为

$$\beta[J; J'] = A_{JJ'} / \sum A_{JJ'}, \quad \tau_0 = 1/A_{\text{total}} \quad (6)$$

计算稀土离子的发光特性, 应先确定 Ω 的值。可从吸收光谱上测出积分吸收系数 $\int k(\lambda) d\lambda$ 的值, 由(2)式求出 $S_{JJ'}$, 代入(1)式, 从文献[7]中查找该离子基态 J 到各激发态 J' 跃迁的约化矩阵元, 用拟合法求出 Ω ($t = 2, 4, 6$)。在计算自发辐射跃迁几率 $A_{JJ'}$ 时, 所查找的离子各上能级 J 到下能级 J' 的约化矩阵元出于文献[8]。详细的计算方法可参阅文献[9]。

3 实 验

用化学纯试剂制备氟化铟基质玻璃, 其组分为 $10.7\text{BaF}_2 \cdot 26.8\text{ZnF}_2 \cdot (26.8 - x)\text{InF}_3 \cdot 17.9\text{SrF}_2 \cdot 7.1\text{GaF}_3 \cdot 7.1\text{CdF}_2 \cdot 3.6\text{GdF}_3 \cdot x\text{ErF}_3$, $x = 1.0, 1.5$ 。配合料 20 g 研细混匀, 外加 10 g 氟化氢氨, 熔融温度为 900°C , 退火温度为 280°C , 制得的样品经抛光后测量其折射率、吸收光谱、激发光谱、荧光光谱和密度, 测吸收光谱用的是 Lambda-9 型 UV/VIS/NIR 分光光度计, 测激发光谱和荧光光谱用的是日本 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪。

4 结果与讨论

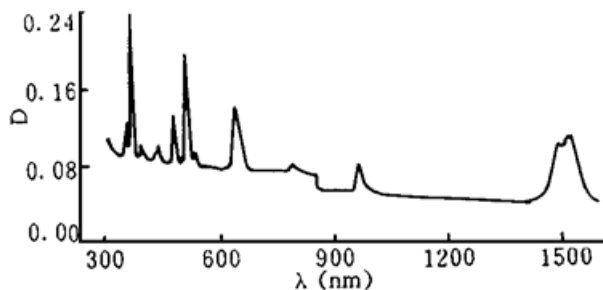


Fig. 1 Absorption spectrum of doped- Er^{3+} ions in glasses

图 1 为掺 Er^{3+} 1.5 mol% 的氟化铟基玻璃的吸收光谱, 图 2 为 542 nm 光所激发的氟化铟基和氟化锆基玻璃的激发光谱, 图 3 为 378 nm 光激发的氟化铟基和氟化锆基的荧光光谱。由此确定出铒离子的能级图示于图 4。从图 1 和图 2 可以看出, 吸收谱的吸收峰和激发谱的激发峰是一一对应的。从图 3 可以看出, 在 542 nm 处有一个 $^3\text{S}_{3/2} \rightarrow ^1\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的较强的绿光荧光峰; 在 524 nm 处有一个 $^3\text{H}_{11/2} \rightarrow ^1\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的次于前面的绿光荧光峰; 其它的荧光峰都比较弱小, 如 408 nm 处为 $^3\text{H}_{9/2} \rightarrow ^1\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的蓝光荧光峰, 660 nm 处为 $^3\text{F}_{9/2} \rightarrow ^1\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的红光荧光峰等等。

表 1 列出了计算得到的氟化铟基玻璃谱线强度 Ω ($t = 2, 4, 6$) 的值, 并与其它基质玻璃

表 1 列出了计算得到的氟化铟基玻璃谱线强度 Ω ($t = 2, 4, 6$) 的值, 并与其它基质玻璃

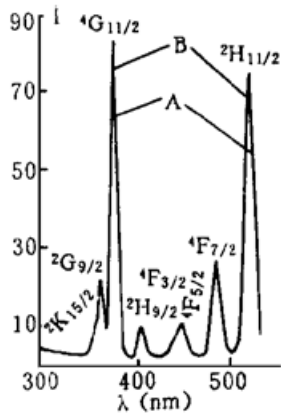


Fig. 2 Excitation spectrum (emitted at 542 nm) of Er³⁺ ion (1.0 mol%) in glasses
A is fluoroindate glass, B is fluorozirconate glass

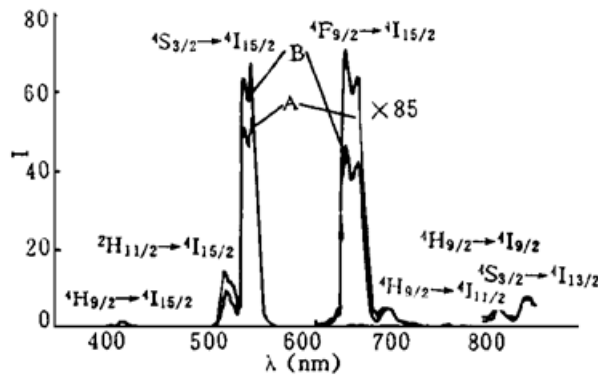


Fig. 3 Emission spectrum (excited at 378 nm) of doped Er³⁺ ion (1.0 mol%) in glass
A is fluoroindate glass, B is fluorozirconate glass

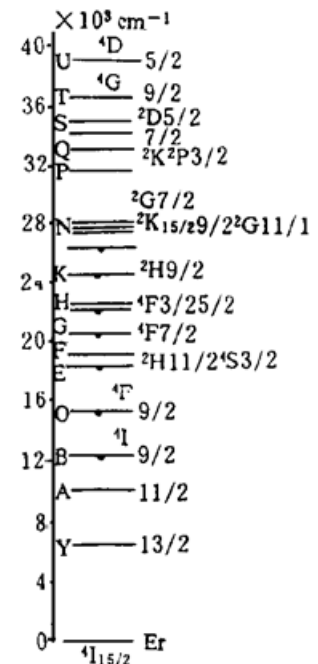


Fig. 4 Energy-level diagram of Er³⁺ ions in fluoroindate glass

Table 1. The Judd-Ofelt parameters Ω_i of Er³⁺ ions in various host glasses

host glasses	Ω_2	Ω_4	Ω_6	n
Fluoroindate ($x = 1$)	2.59	1.46	1.04	1.4925
Fluoroindate ($x = 1.5$)	2.53	1.88	1.52	1.4960
Fluorozirconate	2.68	1.23	0.82	1.5000
phosphate	4.91	0.78	0.89	1.5688
Fluorophosphate	2.99	0.92	0.87	1.4804

的 $\Omega^{[10]}$ 相比较, 可以看到氟化铟基玻璃的谱线强度 Ω , 尤其是 Ω_2 , 更小, 表明氟化铟基玻璃的离子性更强, 因为 Ω_2 与玻璃的结构和配位场的对称性、有序性有密切关系, Ω_2 越大, 玻璃的共价性能越强, 反之, 玻璃的离子性越强。

表 2 给出了振子强度 f_{exp} 和 f_{cal} 。从 δ_{rms} 的值可以看出, f_{exp} 和 f_{cal} 偏差很小, 在误差范围之内, 很好地证明了 Judd-Ofelt 理论在计算稀土离子光谱性能方面的适用性。

Table 2. Oscillator strengths of Er³⁺ ions in fluoride glass (300 k). All transitions are from the $4I_{15/2}$ level ($x = 1$ mol%) (10^{-6})

transition $4I_{15/2}$	λ (μm)	Fluoroindate (1.0 mol%)		Fluoroindate (1.5 mol%)		Fluorozirconate (1.0 mol%)	
		f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}
$4I_{13/2}$	1.527	10.531	9.914	14.158	14.094	7.853	8.687
$4I_{11/2}$	0.972	3.403	4.411	6.116	6.485	3.475	3.330
$4I_{9/2}$	0.800	3.649	2.934	3.779	3.297	2.462	2.325
$4F_{9/2}$	0.649	17.753	17.242	23.265	25.147	14.145	15.949
$4S_{3/2}$	0.538	3.098	3.774	5.516	7.692	2.968	2.368
$4H_{11/2}$	0.518	46.725	43.583	46.204	46.877	35.110	38.877
$4F_{7/2}$	0.485	14.233	15.823	22.450	21.356	12.659	13.396
$4F_{5/2}$	0.449	6.408	7.204	10.529	11.158	5.666	5.891

transition $\dot{I}_{15/2}$	λ (μm)	Fluoroindate (1.0 mol%)		Fluoroindate (1.5 mol%)		Fluorozirconate (1.0 mol%)	
		f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}
\rightarrow							
$\dot{F}_{3/2}$							
$\dot{H}_{9/2}$	0.404	3.951	5.746	8.288	8.572	4.552	4.832
$\dot{G}_{11/2}$	0.376	73.768	80.082	81.762	81.146	62.172	58.481
$\dot{G}_{9/2}$							
$\dot{G}_{7/2}$	0.362	15.862	18.832	25.132	19.829	15.338	12.027
$\dot{K}_{13/2}$							
$\delta_{r.m.s}$		2.499		1.890		1.981	

Table 3. Radiative transition characteristics of Er^{3+} ions in In-based glass ($x = 1.0 \text{ mol\%}$)

transition	λ (μm)	$A_{JJ'}$ (s^{-1})	β	$\Sigma A_{JJ'}$ (s^{-1})	τ_0 (ms)	$\Delta\lambda$ (nm)	σ_p $\times 10^{-20}$ (cm^2)
$\dot{I}_{13/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	1.543	73.23	1.0000	73.23	13.66		
$\dot{I}_{11/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.988	89.70	0.8892				
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	2.747	11.18	0.1108	100.88	9.91		
$\dot{I}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.812	88.79	0.7494				
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	1.690	29.69	0.2506	118.48	8.44		
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	4.490	0	0				
$\dot{F}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.656	981.67	0.9122			24	0.46
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	1.142	50.28	0.0467				
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	1.956	42.80	0.0398	1075.14	0.93		
$\rightarrow \dot{I}_{9/2}$	3.472	1.39	0.0013				
$\dot{S}_{3/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.544	811.30	0.6713			16	0.26
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	0.842	328.35	0.2717				
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	1.213	25.89	0.0214	1208.6	0.83		
$\rightarrow \dot{I}_{9/2}$	1.670	43.06	0.0356				
$\dot{H}_{11/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.523	3162.47	1.0000	3162.47	0.32	11	1.27
$\dot{F}_{7/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.486	2031.07	1.0000	2031.07	0.49		
$\dot{F}_{5/2}, \dot{F}_{3/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.449	1416.90	1.0000	1416.90	0.71		
$\dot{H}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.408	921.56	0.4089			8	1.90
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	0.554	1001.32	0.4443				
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	0.694	296.55	0.1316	2253.5	0.44	13	0.32
$\rightarrow \dot{I}_{9/2}$	0.821	11.66	0.0052			18	0.02
$\rightarrow \dot{F}_{9/2}$	1.080	22.41	0.0099				
$\dot{G}_{11/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.379	10796.22	0.8247				
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	0.503	1288.29	0.0984				
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	0.616	565.79	0.0432	13091.21	0.076		
$\rightarrow \dot{I}_{9/2}$	0.713	115.26	0.0088				
$\rightarrow \dot{F}_{9/2}$	0.898	301.75	0.0230				
$\rightarrow \dot{H}_{11/2}$	1.380	23.90	0.0018				
$\dot{G}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.364	334.84	1.0000	334.84	2.99		

Table 4. Radiative transition characteristics of Er^{3+} ions in Zr-based glass ($x = 1.0 \text{ mol}\%$)

transition	λ (μm)	$A_{JJ'}$ (s^{-1})	β	$\Sigma A_{JJ'}$ (s^{-1})	τ_0 (ms)	$\Delta\lambda$ (nm)	σ_p $\times 10^{-20}$ (cm^2)
$\dot{I}_{13/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	1.543	57.67	1.0000	57.67	17.34		
$\dot{I}_{11/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.988	70.56	0.8881				
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	2.747	8.91	0.1119	79.56	12.57		
$\dot{I}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.812	74.00	0.7567				
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	1.690	23.79	0.2433	97.79	10.23		
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	4.490	0	0				
$\dot{F}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.656	820.80	0.9150			24	0.38
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	1.142	41.18	0.0459				
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	1.956	33.94	0.0378	897.62	1.11		
$\rightarrow \dot{I}_{9/2}$	3.472	1.10	0.0012				
$\dot{S}_{3/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.544	624.04	0.6669			16	0.20
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	0.842	256.40	0.2740				
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	1.213	20.80	0.0222	1035.80	0.96		
$\rightarrow \dot{I}_{9/2}$	1.670	34.56	0.0369				
$\dot{H}_{11/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.523	2547.95	1.0000	2547.95	0.39	13	0.87
$\dot{F}_{7/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.486	1624.84	1.0000	1624.84	0.62		
$\dot{F}_{5/2}, \dot{F}_{3/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.449	1114.27	1.0000	1114.27	0.90		
$\dot{H}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.408	744.67	0.4105			8	1.54
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	0.554	801.73	0.4420				
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	0.694	240.00	0.1323	1813.86	0.55	13	0.26
$\rightarrow \dot{I}_{9/2}$	0.821	9.38	0.0052			17	0.02
$\rightarrow \dot{F}_{9/2}$	1.080	18.08	0.0100				
$\dot{G}_{11/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.379	8696.65	0.8228				
$\rightarrow \dot{I}_{13/2}$	0.503	1046.11	0.0990				
$\rightarrow \dot{I}_{11/2}$	0.616	475.28	0.0450	10570.04	0.09		
$\rightarrow \dot{I}_{9/2}$	0.713	91.83	0.0087				
$\rightarrow \dot{F}_{9/2}$	0.898	248.51	0.0228				
$\rightarrow \dot{H}_{11/2}$	1.380	19.67	0.0019				
$\dot{G}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$	0.364	281.62	1.0000	281.62	3.55		

表 3 列出了氟化铟基玻璃的发光特性参数 $A_{JJ'}$ 、 β 、 σ_p 和 τ_0 ，从中可以看到，由 $\dot{S}_{3/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$ 跃迁产生的绿光波长为 $0.54 \mu\text{m}$ ，其 σ_p 为 $0.2587 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ，在对 Er^{3+} 离子的上转换研究中，目前大多用 800 nm 的泵浦光来激发，使其产生 $0.54 \mu\text{m}$ 的激光。它用的正是这个在荧光谱中强度最大的跃迁。在能否产生激光的问题上，受激发射截面 σ 是个很重要的参数， σ 越大，越容易出激光。 σ 与波长的四次方，与自发辐射跃迁几率 A 成正比，与有效半高宽 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 成反比。对于不同的玻璃基质来说，在 Er^{3+} 离子的 $0.54 \mu\text{m}$ 处， A 越大， $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 越小，则 σ 越大，反之越小。表 4 列出了计算所得的氟化锆基玻璃的发光特性参数，与氟化铟基玻璃相比，氟化铟基玻璃的 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 较小， A 值有所提高，因此 σ 也相应的提高；另外，在跃迁 $\dot{S}_{3/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$ 能级的约化矩阵元中， U_2 、 U_4 都为 $0^{[8]}$ ，因此在决定 A 的大小时，谱线强度 Ω_6 起主要作用，不同的基质玻璃有不同的 Ω_6 ， Ω_6 大，则 A 大， σ 也大。从表 1 列出的数据看，氟化铟基玻璃的 Ω_6 比

氟化锆基玻璃的要大,甚至比磷酸盐、氟磷酸盐玻璃的也大,表3和表4的计算结果也证实了这一点,表明氟化铟基玻璃作为激光材料的优良特性。但是,由 $\dot{H}_{11/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$ 跃迁产生的 $0.523 \mu\text{m}$ 波和由 $\dot{H}_{9/2} \rightarrow \dot{I}_{15/2}$ 跃迁产生的 $0.408 \mu\text{m}$ 波,它们的受激发射截面都比 $0.54 \mu\text{m}$ 处的大,为什么没有产生激光?主要原因在于它们的强度比较低,尤其是 $0.408 \mu\text{m}$,强度更低,此外,它们的荧光寿命也较短,使粒子无法在该能级得以停留,积累不了足够的粒子数,形成不了粒子数反转,影响了它们产生激光。

结 论 1) 氟化铟基玻璃的谱线强度 Ω_2 比氟化锆基玻璃更小,因此离子性更强;

2) Er^{3+} 离子在玻璃中的发光性能与玻璃的组分有密切的关系,组分决定性质; Er^{3+} 离子在氟化铟基玻璃中的自发辐射几率和受激发射截面与在氟化锆基玻璃中相比都有提高,而荧光半宽度却变小,表明其在氟化铟基玻璃中的发光性能优于在氟化锆基玻璃中。

作者曾得到吴光照研究员的多次指导,祁长鸿副研究员帮助测定了光谱,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] M. J. Weber, Selective excitation and decay of Er^{3+} Fluorescence in LaF_3 . *Phys. Rev.*, 1967, **156**(2) : 231~ 241
- [2] A. A. Kaminskii, Laser Crystal, Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, New York, 1981
- [3] P. W. France, A review of Fluoride glass fibre lasers. Extended Abstracts 6th Int. Symp. Halide Glasses., 1989, 51~ 54
- [4] P. Le Gall, J. L. Adam, J. Lucas., Optical properties of Nd^{3+} and transition metal ions in InF_3 -based fluoride glasses. *Mat. Sci. Forum.*, 1991, **67**(2) : 509~ 514
- [5] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3) : 750~ 761
- [6] G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3) : 511~ 520
- [7] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels in the trivalent Lanthanide Aquo ions. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10) : 4424~ 4442
- [8] M. J. Weber, Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in LaF_3 . *Phys. Rev.*, 1967, **157**(2) : 262~ 272
- [9] 吴光照, Judd-Ofelt 模型及其应用. 发光与显示, 1980, **4**(1) : 31~ 37
- [10] 郑海兴, 吴光照, 干福熹, 氟化物、氟磷酸盐和磷酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的发光研究. 物理学报, 1985, **34**(12) : 1582~ 1594

Luminescence of Er^{3+} -Doped Ions in Fluoroindate Glasses

Wang Yingjian Lin Fengying Hu Hefang

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

(Received 3 February 1996; revised 7 May 1996)

Abstract Absorption spectra, emission spectra and excitation spectra of Er^{3+} ions in fluoroindate glasses were measured. The Judd-Ofelt parameters $\Omega(t=2, 4, 6)$ of this glasses were calculated. The calculation results of luminescence properties ($A_{jj'}$, σ_{em} , β , τ_0) of Er^{3+} ions in fluoroindate glasses were given, and compared with Er^{3+} -doped fluorozirconate glass, the influence of glass hosts on the luminescence of Er^{3+} ions was explained.

Key words fluoroindate glass, Er^{3+} ion, luminescence property.