

# Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 中 Er<sup>3+</sup> 离子的光谱参数计算和晶场中能级分裂的讨论\*

王 策<sup>1)</sup> 陈晓波<sup>1)†</sup> 张春林<sup>2)</sup> 张蕴芝<sup>2)</sup> 陈 鸾<sup>1)</sup> 马 辉<sup>1)</sup> 李 崧<sup>1)</sup> 高爱华<sup>2)</sup>

1) 北京师范大学物理系, 应用光学北京重点实验室, 分析测试中心, 北京 100875)

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2006 年 11 月 20 日收到, 2007 年 4 月 9 日收到修改稿)

对 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 样品的光谱参数以及 Er<sup>3+</sup> 在晶场中能级的分裂情况进行了研究. 首先对样品进行了吸收光谱的测量, 接着用 Judd-Ofelt 理论拟合出了 Er<sup>3+</sup> 在 GdVO<sub>4</sub> 晶体中的强度参量  $\Omega_i$ , 并由此计算了跃迁的振子强度、自发辐射跃迁速率、荧光分支比和积分发射截面. 通过计算结果可以发现有多能级之间的跃迁都有大于 10<sup>-6</sup> 的振子强度和大于 10<sup>-18</sup> cm 的积分发射截面, 并且具有较高的荧光分支比, 特别是 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 等几个强发光能级除了具有较大的振子强度和积分发射截面外还有很好的应用前景, 因此也更加值得关注. 最后还利用群论讨论了 Er<sup>3+</sup> 离子在 GdVO<sub>4</sub> 晶场中各能级的分裂情况并对各 Stark 子能级的 J<sub>z</sub> 混杂情况进行了分析.

关键词: Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub>, 吸收光谱, 能级分裂, 不可约表示

PACC: 7840, 3270, 4225B

## 1. 引 言

Er<sup>3+</sup> 离子是发光现象最为丰富的一种稀土离子<sup>[1, 2]</sup>. 掺杂 Er<sup>3+</sup> 离子的激光介质在近红外区域可以产生 1.5 μm 和 3 μm 两种波长的激光. 其中 3 μm 的激光刚好处于水的吸收峰, 能够被水分子强烈的吸收, 因此在激光生物学以及医药领域有很好的应用前景. 而掺 Er<sup>3+</sup> 玻璃在 1.5 μm 附近的荧光又正好处于石英光纤的最低损耗区, 所以在通讯领域也被广泛研究<sup>[3]</sup>. 另外 Er<sup>3+</sup> 离子也有着丰富的上转换发光现象<sup>[4, 5]</sup>, 特别是在有 Yb<sup>3+</sup> 离子做敏化剂的情况下, 从近红外波段到可见波段的频率上转换效率更是明显提高. 同时这也对利用在近红外波段工作的半导体激光器泵浦产生可见光波段激光器的研究有很大的帮助. 除此之外, 近红外激光在化学、激光测量、非线性激光光谱等领域的应用<sup>[6, 7]</sup>, 也使得掺 Er<sup>3+</sup> 离子的材料至今仍受到人们广泛关注.

如今 Er<sup>3+</sup>:YAG 仍是较常用来产生 3 μm 激光的

材料. 同时 Er<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> 也是很早就开始被研究的材料之一, 并且与 YAG 相比, YVO<sub>4</sub> 材料有更好的激光特性和化学稳定性<sup>[8]</sup>. 1992 年 Zagumiennyi 等人发现了掺 Er<sup>3+</sup> 离子的 GdVO<sub>4</sub> 材料<sup>[9]</sup>, 并发现 GdVO<sub>4</sub> 有比 YVO<sub>4</sub> 更高的热导率以及其他更适合做高功率激光器的热学性质, 而且 GdVO<sub>4</sub> 具有更大的吸收和发射截面, 这些优势都使得这种材料近年来逐渐受到人们的关注<sup>[10]</sup>. 特别在对 Nd<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体广泛研究后, 人们也更加期待 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体也将是非常有用的激光材料. GdVO<sub>4</sub> 晶体为四方晶体, 结构与 YVO<sub>4</sub> 及锆英石相似, 属单轴晶体, 空间群为 I41/amd. Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体中掺杂的 Er<sup>3+</sup> 离子代替了 Gd<sup>3+</sup> 离子的位置, 在离子点的对称性为 D<sub>2d</sub><sup>[11]</sup>. 晶格常数为 a = b = 0.7212 nm, c = 0.63483 nm.

本文首先测量了 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体的吸收光谱, 接着利用 Judd-Ofelt (J-O) 理论<sup>[12, 13]</sup> 计算了 Er<sup>3+</sup> 离子的基本光谱参数, 并进一步对该材料的性能进行了分析. 最后根据 Er<sup>3+</sup> 离子在晶体中的对称性利用群

\* 国家自然科学基金(批准号:10174008)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xbchen@bnu.edu.cn

论讨论了晶场中能级的劈裂情况。

## 2. 实 验

本文测量的样品 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 通过 ICP 测定其晶体中 Er<sup>3+</sup> 离子的浓度为 1 mol%。样品的形状为长方体 (5 mm × 7 mm × 10 mm), 密度为 5.41 g/cm<sup>3</sup>, 折射率为 1.972。其中 5 mm 方向为 *c* 轴方向, 7 mm 方向为 *a* 轴方向。实验中用 UV-365 型分光光度计记录室温下样品的吸收光谱, 图 1 为样品 *c* 轴方向的吸收光谱, 图 2 为样品 *a* 轴方向的吸收光谱。

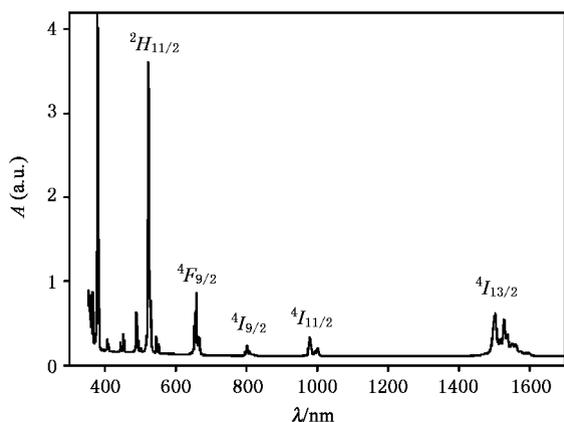


图 1 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体 *c* 轴 (5 mm) 透光方向吸收光谱

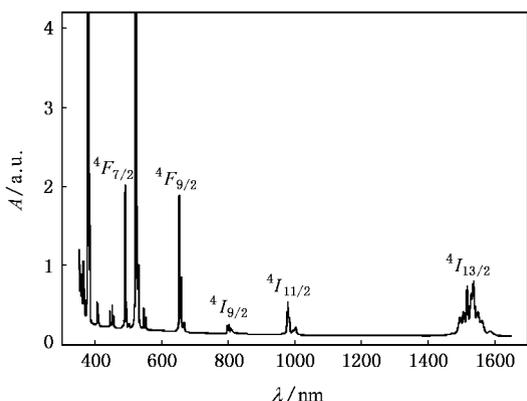


图 2 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体 *a* 轴 (7 mm) 透光方向吸收光谱

以图 1 为例从右至左各吸收峰分别对应于 Er<sup>3+</sup> 离子的基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 至激发态 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> (<sup>2</sup>G, <sup>4</sup>F, <sup>2</sup>H)<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>9/2</sub>, <sup>2</sup>K<sub>15/2</sub> 和 <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub> 的跃迁, 由于是在室温下记录, 可以看到 <sup>2</sup>K<sub>15/2</sub> 和 <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub> 两个能级的吸收峰距离很近, 因此在数据处理时将它们合并。另外基质材料的吸收淹没了 <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub> 以上更高能级的吸收, 不过波长 λ 在

370 nm 以上部分基质的吸收还是很小的并且变化不大。除此之外还可注意到 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体的吸收遍及紫外、可见和近红外波段, 这对材料的抽运还是非常有利的。

## 3. 光谱参量的计算

在自由离子状态下稀土离子 4f<sup>*n*</sup> 组态能级具有相同的宇称, 因此能级间的电偶极跃迁是禁戒的。但在晶体中由于静态奇次项晶场的作用, 使具有相反宇称的 4f<sup>*n*-1</sup> n' l' 激发组态混入到 4f<sup>*n*</sup> 组态中, 形成两种宇称的混合态, 从而使得 4f<sup>*n*</sup> 组态内的电偶极跃迁成为可能。因此 Er<sup>3+</sup> 离子 4f<sup>11</sup> 组态能级间的电子跃迁包括了电偶极跃迁、磁偶极跃迁和电四极跃迁。其中电四极跃迁振子强度一般比实验测得的总的振子强度小几个数量级, 因此本文不考虑它的贡献。这样总电子跃迁振子强度 *f* 等于电偶极跃迁振子强度 *f*<sub>ed</sub> 和磁偶极跃迁振子强度 *f*<sub>md</sub> 之和, 即

$$f = f_{ed} + f_{md}. \quad (1)$$

对于各个激发能级的总电子跃迁振子强度, 我们可以通过实验并根据振子强度与积分吸收系统的关系, 由吸收光谱计算得出。而 (1) 式等号右边电偶极跃迁振子强度, 可以根据 J-O 理论表示成强度参量 Ω<sub>*i*</sub> 和张量算符 U<sup>(*i*)</sup> 的约化矩阵元乘积之和的形式。其中单位张量算符 U<sup>(*i*)</sup> 矩阵元对稀土离子所处的环境不敏感, 因此在计算中我们使用了文献 [14] 中的值。关于磁偶极跃迁, 我们也可从稀土离子的磁偶极子出发利用 Wigner-Eckart 定理, 采用中间耦合态进行计算得到。有关磁偶极跃迁振子强度表达式参见文献 [15]。

对于自旋-轨道耦合较强的稀土离子来说, 在计算波函数的时候应把库仑作用和自旋-轨道耦合相互作用合起来考虑, 得到的离子波函数包括了具有相同 *J*, 不同 *L*, *S* 的各种状态, 也就是说 Er<sup>3+</sup> 的波函数可以写作一些 *RS* 态的线性组合<sup>[16]</sup>, 一般称为中间耦合波函数。虽然同一离子在不同材料中的中间耦合波函数有差别, 但物理量的计算一般对波函数不敏感, 因此也常用已知的中间耦合波函数系数讨论其他新基质中的问题<sup>[16]</sup>。所以本文在计算磁偶极振子强度的时候采用了文献 [17] 中的中间耦合态系数。

这样依据 (1) 式有了实验测得的总振子强度和计算得到的磁偶极振子强度, 便可算出电偶极振子

强度的大小,然后根据电偶极振子强度与强度参量的关系用最小二乘法拟合出  $\text{Er}^{3+}$  的强度参量  $\Omega_i$ . 进一步可由  $\Omega_i$  重新依据 J-O 理论计算电偶极振子强度以及总振子强度的计算值  $f^{\text{cal}}$ , 并与实验值  $f^{\text{exp}}$  进行比较,依据如下公式计算振子强度的均方差  $\delta_{\text{rms}}$  以衡量拟合结果的好坏:

$$\delta_{\text{rms}} = \left[ \frac{\sum_i (f_i^{\text{exp}} - f_i^{\text{cal}})^2}{P - 3} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

式中  $P$  是跃迁的数目.

最后根据实验拟合得到的强度参量  $\Omega_i$  以及文献 [14] 给出的约化矩阵元  $\|U^{(1)}\|^2$  的数值,便可计算出各激发态之间跃迁的振子强度  $f_{JJ'}$ 、自发辐射跃迁速率、各能级总自发辐射速率和辐射寿命以及荧光分支比等参量,而积分发射截面也可由下式算出:

$$\Sigma_{JJ'} = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 c} A_{JJ'}. \quad (3)$$

表 1  $\text{Er}^{3+}$  离子在  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体中的强度参量和振子强度

能级	重心/nm	光谱范围/nm	$f^{\text{exp}}/10^{-6}$	$f^{\text{cal}}/10^{-6}$	偏差/ $10^{-6}$
$^4I_{13/2}$	1524.1	1641—1400	3.619	3.47	0.149
$^4I_{11/2}$	984.67	1031.1—931.1	1.304	1.458	-0.155
$^4I_{9/2}$	806.5	844.35—776.35	0.822	0.704	0.119
$^4F_{9/2}$	658.49	683.6—636	4.46	4.748	-0.288
$^4S_{3/2}$	548.03	558.4—540.4	0.764	1.035	-0.271
$^2H_{11/2}$	523.73	539.8—505.8	24.53	24.515	0.014
$^4F_{7/2}$	490.76	505.2—473.6	3.824	4.289	-0.465
$^4F_{5/2}$	452.45	462—447.2	1.295	1.251	0.044
$^4F_{3/2}$	443.91	447.2—435.98	0.48	0.72	-0.24
$(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$	407.17	415.2—398.8	1.526	1.55	-0.024
$^4G_{11/2}$	378.96	398.4—371.8	-	43.412	-
$^4G_{9/2}$	366.3	369.7—364	4.345	3.159	1.185
$^2K_{15/2}, ^2G_{7/2}$	359.13	364—356.23	1.844	2.581	-0.737
$\Omega_2$			$11.782 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		
$\Omega_4$			$2.612 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		
$\Omega_6$			$1.924 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$		
均方差			$0.521 \times 10^{-6}$		

$a$  轴方向计算结果如下:  $\Omega_2 = 18.95 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.494 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.796 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 均方差为  $0.5564 \times 10^{-6}$ . 本文的计算结果与 Bertini 等 [18] 和 Xiong 等人 [19] 对  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体中强度参量的报道相比有一定的差别. 主要原因还在于所研究的

## 4. 实验结果与分析

本文首先根据吸收光谱计算了吸收线的振子强度,然后按照 J-O 理论拟合了  $\text{Er}^{3+}$  离子的 3 个强度参量  $\Omega_i$ . 在利用最小二乘法拟合过程中,由于能级  $^4G_{11/2}$  的吸收较大,超过了仪器的工作范围,因此为了拟合效果更好在拟合过程中不采用该能级的数据. 能级  $^4G_{11/2}$  的吸收振子强度的计算值  $f^{\text{cal}}$  可由拟合结果计算得到,并一起列入表 1 当中. 另外由于  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^2K_{15/2}$  和  $^2G_{7/2}$  两个能级距离较近,使得在室温下吸收线相互不可分辨,所以需要合并处理,见表 1 第 1 列. 数据处理结果以  $c$  轴方向为例详见表 1,包括各能级吸收线振子强度的实验值和计算值以及强度参量等.

样品本身. 一方面样品在制作过程当中存在的差别可能会导致样品吸收光谱的不同. 由图 1, 2 可知,本文所研究样品的基底吸收还是很小的,大部分能级吸收峰的精细结构都能够看出来,样品质量也相当不错. 另一方面样品中  $\text{Er}^{3+}$  离子的浓度不同也会

使样品的吸收和计算结果有所不同. 不过本文得到的  $c$  轴方向上的  $\Omega_2$  和  $\Omega_4$  值与文献 [18] 中的报道还是比较接近的.  $a$  轴方向  $\Omega_2$  比两篇文献都要大很多, 这也与 Er<sup>3+</sup> 离子的超敏跃迁有关, 具体将在后文讨论. 与 Bertini 等人的结果相比, 三个强度参量中  $\Omega_6$  的数值相差最大. 而材料本身属性的差别大概是导致  $\Omega_6$  不一样的主要原因. Jørgensen 和 Reisfeld<sup>[20]</sup> 曾经对 Er<sup>3+</sup> 离子在不同基质下 3 个强度参量的大小进行过分析, 并认为  $\Omega_6$  与基质的刚性相联系. 从这个角度看, 本文的结果  $c$  轴  $\Omega_6 = 1.924 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $a$  轴  $\Omega_6 = 1.796 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  与相近浓度的 Er<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> 晶体中  $\Omega_6 = 1.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  的报道<sup>[21]</sup> 差别不大, 这也与两种晶体的结构非常接近的特性相吻合.

从表 1 可以看到 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 两个能级的吸收振子强度较其它能级大很多, 从基态到这两个能级的跃迁是 Er<sup>3+</sup> 离子的超敏跃迁. 而在相同浓度的 Er<sup>3+</sup>:YAG 和 Er<sup>3+</sup>:FOV (氟氧化物玻璃陶瓷) 中两个能级的吸收强度分别是  $2.02 \times 10^{-6}$ ,  $0.47 \times 10^{-6}$  和  $3.966 \times 10^{-6}$ ,  $8.134 \times 10^{-6}$ <sup>[22]</sup>, 可见这两个能级在不同基质材料当中的吸收变化是很大的, 或者说这两个跃迁受环境影响比较大. 另外这两个跃迁都具有较大的  $-\|U^2\|$  值也符合了超敏跃迁的特性, 因此也表现出对  $\Omega_2$  的极度敏感. 在 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体中两个跃迁都有非常大的吸收, 这也与拟合结果得到的较大的  $\Omega_2$  参量相吻合. 另外  $a$  轴方向的  $\Omega_2$  值比  $c$  轴方向还要大不少, 这也与吸收谱反应的在  $a$  轴方向该两个能级吸收更强的结果相一致, 如图 1-2 所示. 图 3 是以能级 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 所对应的吸收峰为例, 对材料两个方向上的吸收情况进行对比, 可见  $a$  轴方向的吸收明显强于  $c$  轴. 表 2 列出了其它常见基质材料的强度参量数值, 从中也可以看到上文提到的 YAG 和 FOV 它们的  $\Omega_2$  参量都不大.

表 2 Er<sup>3+</sup> 离子在不同基质材料当中的强度参量

	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6/10^{-20} \text{ cm}^2$	文献
LaP <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	4.892	1.301	0.751	[23]
FOV	2.168	1.276	1.705	[22]
YAG	0.45	0.98	0.62	[24]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.59	1.21	0.48	[25]
YVO <sub>4</sub>	13.45	2.23	1.67	[21]
GdVO <sub>4</sub>	11.782	2.612	1.924	本文

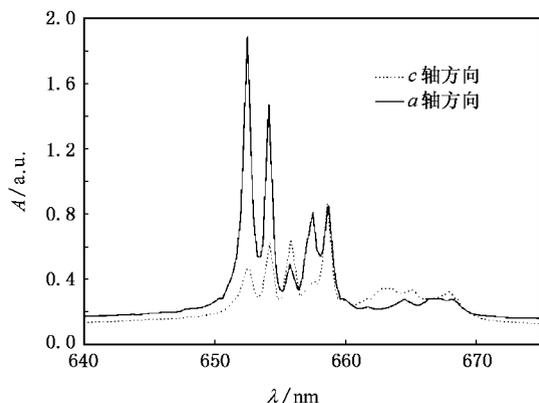


图 3 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体中  $a$  轴和  $c$  轴不同方向 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 吸收峰比较

在得到了强度参量  $\Omega_i$  之后, 就可以进一步计算 Er<sup>3+</sup> 离子各个激发态之间的跃迁振子强度、自发辐射跃迁速率、荧光分支比、能级寿命、积分发射截面等参量. 以  $c$  轴方向为例, 将主要计算结果列于表 3.

通过计算结果可以看出, Er<sup>3+</sup> 离子在 Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> 晶体中整体振子强度和自发辐射速率都比较大, 有很多跃迁的自发辐射速率都超过  $500 \text{ s}^{-1}$ . 而那些具有大的振子强度 (大于  $10^{-6}$ ) 和大的积分发射截面 (大于  $10^{-18} \text{ cm}$ ) 的跃迁由于可能产生激光发射, 所以较为被人们关注<sup>[26]</sup>, 如果再加上有较大的荧光分支比, 那么这些跃迁很有可能成为产生激光的通道. 从荧光分支比来看各激发态到下能级的跃迁主要都是跃迁到基态和第一激发态上. 其中 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 是两个较为重要的能级. 从表 1 可以看到能级 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 在 523 nm 处有很强的吸收, 非常有利于粒子数的积累. 而他们到基态的跃迁 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (531 nm) 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (552.5 nm) 都有较大的振子强度 ( $32.231 \times 10^{-6}$  和  $4.104 \times 10^{-6}$ ) 和积分发射截面 ( $28.531 \times 10^{-18} \text{ cm}$  和  $3.633 \times 10^{-18} \text{ cm}$ ). 不过由于两个能级间隙较小, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 上的粒子很容易弛豫到 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 上, 所以重心处于绿光波段的跃迁 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 更加引人关注, 同时它也为绿光激光器提供了一种手段. 而 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (815 nm) 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (866 nm) 等这些末态为亚稳激发能级的跃迁容易形成粒子数反转, 也有可能加以利用. 另外在红光波段 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (668 nm) 也有较强的发射能力. 而在石英光纤的低损耗区  $1.6 \mu\text{m}$  处 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 也是比较重要的跃迁, 除了其在 GdVO<sub>4</sub> 晶体中有  $3.792 \times 10^{-6}$  较大的振子强度和  $3.356 \times 10^{-18} \text{ cm}$  较大的积分

表 3  $\text{Er}^{3+}$  离子各个激发态之间的跃迁振子强度、自发辐射跃迁速率、能级寿命、荧光分支比和积分发射截面

跃迁	波长/nm	$f_{JJ'}^{\text{el}}/10^{-6}$	$f_{JJ'}^{\text{ml}}/10^{-6}$	$A_{JJ'}^{\text{el}}/\text{s}^{-1}$	$A_{JJ'}^{\text{ml}}/\text{s}^{-1}$	$\Sigma A_{JJ'}$	$\tau/\text{ms}$	$\beta$	$\Sigma JJ'/10^{-18}\text{cm}$
$^4 I_{13/2} \rightarrow ^4 I_{15/2}$	1597	3.12	0.672	317.3	68.3	385.6	2.593	1	3.356
$^4 I_{11/2} \rightarrow ^4 I_{13/2}$	2916.5	1.778	0.478	54.219	14.586	563.88	1.773	0.12202	1.997
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	1001	1.913	0	495.08	0			0.87798	1.693
$^4 I_{9/2} \rightarrow ^4 I_{11/2}$	5139.5	0.205	0.171	2.014	1.683	551.14	1.814	0.00672	0.333
$\rightarrow ^4 I_{13/2}$	1805	1.635	0	130.12	0			0.23609	1.447
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	826.4	1.099	0	417.32	0			0.7572	0.973
$^4 F_{9/2} \rightarrow ^4 I_{9/2}$	3910.2	0.634	0.227	10.758	3.848	4793.7	0.209	0.00305	0.762
$\rightarrow ^4 I_{11/2}$	2082.9	3.364	0.175	201.11	10.449			0.04413	3.133
$\rightarrow ^4 I_{13/2}$	1191.1	1.239	0	226.46	0			0.04724	1.097
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	668.6	7.482	0	4341.1	0			0.90558	6.623
$^4 S_{3/2} \rightarrow ^4 F_{9/2}$	3434.4	0.068	0	1.497	0	5163	0.194	0.00029	0.06
$\rightarrow ^4 I_{9/2}$	1754.8	2.096	0	176.5	0			0.03419	1.855
$\rightarrow ^4 I_{11/2}$	1259.1	0.676	0	110.65	0			0.02143	0.599
$\rightarrow ^4 I_{13/2}$	866.8	4.02	0	1387.8	0			0.26879	3.559
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	552.5	4.104	0	3486.6	0			0.6753	3.633
$^2 H_{11/2} \rightarrow ^4 S_{3/2}$	17244.4	0.055	0	0.048	0	35937	0.028	$\sim 0$	0.049
$\rightarrow ^4 F_{9/2}$	2746.6	2.912	$\sim 0$	100.11	0.018			0.00279	2.578
$\rightarrow ^4 I_{9/2}$	1555.7	3.424	$\sim 0$	366.93	0.002			0.01021	3.031
$\rightarrow ^4 I_{11/2}$	1153.2	1.299	0.073	253.31	14.298			0.00745	1.215
$\rightarrow ^4 I_{13/2}$	815.3	13.988	0.289	5458.4	112.69			0.15502	12.638
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	531.2	32.231	0	29632	0			0.82453	28.531
$^4 F_{7/2} \rightarrow ^4 I_{13/2}$	752.7	3.12	0	1428.5	0			0.12979	2.762
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	503.9	8.356	0	8536.9	0			0.77567	7.397
$^4 F_{5/2} \rightarrow ^4 I_{13/2}$	650.7	6.114	0	3775	0			0.41406	5.412
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	456	3.309	0	4127.5	0			0.45635	2.929
$^4 F_{3/2} \rightarrow ^4 I_{9/2}$	997.7	3.8	0	990.22	0			0.12122	3.364
$\rightarrow ^4 I_{11/2}$	815.2	7.59	0	2962.3	0			0.36264	6.719
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	446	2.868	0	3740.1	0			0.45786	2.539
$(^2 G, ^4 F, ^2 H)_{1/2} \rightarrow$ $^4 I_{11/2}$	706.8	2.54	0.127	1318.7	66.128			0.12902	2.361
$\rightarrow ^4 I_{13/2}$	563.6	6.209	0	5069.4	0			0.47229	5.496
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	411.5	2.454	0	3760.2	0			0.35032	2.173
$^4 G_{11/2} \rightarrow ^4 I_{13/2}$	512.3	8.17	0.08	8072.7	79.024			0.07139	7.303
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	383.5	57.055	0	101000	0			0.88135	50.505
$^4 G_{9/2} \rightarrow ^4 F_{9/2}$	835.2	10.369	0.032	3855.1	12.013			0.04379	9.207
$\rightarrow ^4 I_{9/2}$	677.5	0.23	0.02	129.75	11.194			0.0016	0.221
$\rightarrow ^4 I_{11/2}$	588.1	5.602	0.003	4200.8	2.326			0.04759	4.962
$\rightarrow ^4 I_{13/2}$	485.5	61.257	0	67409	0			0.7633	54.225
$\rightarrow ^4 I_{15/2}$	368.2	5.029	0	9620.3	0			0.10893	4.451

发射截面外,其初态的亚稳能级特性和该跃迁在通讯领域的应用都是人们所关注的地方.

## 5. 晶场中能级的劈裂

稀土离子在晶体当中,除了受到离子实的中心力场的作用,还由于电子自旋与轨道的总相互作用使得每个光谱项分裂成以总角动量子数  $J$  标记的能级 ( $2s+1 L_J$ ). 另外周围其他离子对所讨论的离子产生的作用,又使得每个能级分裂成几个 Stark 子能级. 由于所讨论的稀土离子在晶体场中受到周围离子的制约,在该位置具有一定的对称性,因此其经过微扰后的哈密顿量将在该点的对称性操作下保持不变. 分裂出的几个 Stark 子能级也以该点点群的不可约表示为特征,或者说每个分裂的 Stark 能级可以以点群的不可约表示进行标记,比如  $2s+1 L_{J(\Gamma)}$ , 其中  $\Gamma$  代表不可约表示,  $i$  由 1 取到不可约表示的总数  $n^{[27]}$ . 前文已经讨论过  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子具有点群  $D_{2d}$  的对称性. 由于  $\text{Er}^{3+}$  离子总角动量  $J$  为半整数,这样在计算特定  $J$  值所对应表示的特征标时,

$$\chi^{(j)}(\alpha) = \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}, \quad (4)$$

其中  $\alpha$  为对应操作所旋转的角度,有  $\chi(\alpha + 2\pi) = -\chi(\alpha)$ ,也就是说操作旋转角度为  $4\pi$  时才是恒等操作. 因此在利用群论的正交定理计算某一  $J$  值对应的表示由哪些不可约表示组成的时候,我们用  $D_{2d}$  的双值群  $D_{2d}^D$  进行讨论,  $D_{2d}^D$  的特征标表参见文献 [16].

图 4 为  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子各能级所对应的不可约表示的计算结果. 左边一列为能级,右边为各 Stark 能级对应的不可约表示.

不同的表示对应有不同的晶场量子数  $\mu$ , Hellwege<sup>[28]</sup>指出对于有严格定义的  $p$  重旋转对称轴的点,晶场量子数  $\mu$  通过下式决定某晶场能级的  $J_z$  值,即

$$J_z = \mu + \varepsilon p = \mu(\text{mod } p), \quad (5)$$

其中  $p$  为晶场对称轴的重数,  $\varepsilon = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . 然而对于像  $D_{2d}$  这样含有反转对称轴  $S_p$  的操作,当电子总数为偶数时,上式仍适用,当总电子数为奇数时,则应修改为<sup>[28]</sup>

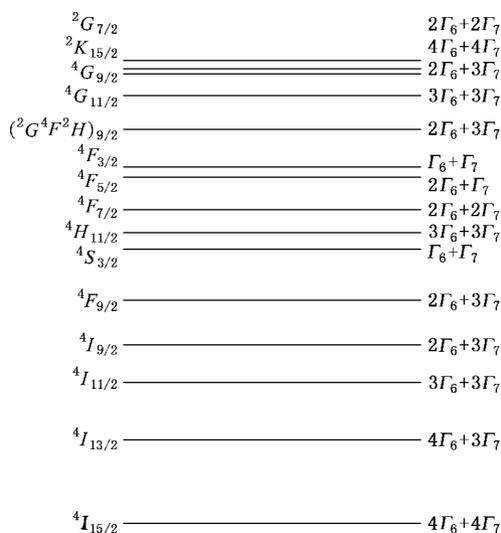


图 4  $\text{GdVO}_4$  晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子能级图

$$\mu = J_z \pm \frac{1}{2}p + \varepsilon p, \quad (6)$$

而由于  $\varepsilon$  的取值是可变的,可取任何符号而本身无物理意义,对于给定的  $J_{z\text{max}} = J$  值(6)式中的两种符号给出的结果相同. 可取

$$J_z = \mu \pm \frac{1}{2}p(\text{mod } p), \quad (7)$$

这样我们就可以通过(7)式由不可约表示对应的晶场量子数  $\mu$  来确定晶场能级所允许的  $J_z$  值了. 在  $\text{GdVO}_4$  晶体中  $p$  为 4. 由图 4 可以看出  $\text{Er}^{3+}$  离子能级均劈裂为由  $\Gamma_6$  ( $\mu = \pm 1/2$ ) 和  $\Gamma_7$  ( $\mu = \pm 3/2$ ) 表征的态,因此我们只需要计算  $\mu = \pm 1/2$  和  $\mu = \pm 3/2$  的情况. 通过上式可以计算出,

当  $\mu = 1/2$  时

$$\varepsilon = 0, 1, -1, 2, -2, \dots,$$

$$J_z = 5/2, 13/2, -3/2, -11/2, -19/2, \dots;$$

当  $\mu = -1/2$  时,

$$\varepsilon = 0, 1, -1, 2, -2, \dots,$$

$$J_z = 3/2, 11/2, -5/2, 19/2, -13/2, \dots;$$

当  $\mu = 3/2$  时,

$$\varepsilon = 0, 1, -1, 2, -2, \dots,$$

$$J_z = 7/2, 15/2, -1/2, -9/2, -17/2, \dots;$$

当  $\mu = -3/2$  时,

$$\varepsilon = 0, 1, -1, 2, -2, \dots,$$

$$J_z = 1/2, 9/2, -7/2, 17/2, -15/2, \dots. \quad (8)$$

进一步结合图 4 的结果就可以分析出各子能级  $J_z$  的混杂情况. 以  $\text{Er}^{3+}$  离子在  $\text{GdVO}_4$  晶场中  ${}^4I_{9/2}$  能级为例,  ${}^4I_{9/2}$  各 Stark 子能级对应的不可约表示为

$2\Gamma_6(\mu = \pm 1/2)$  和  $3\Gamma_7(\mu = \pm 3/2)$ . 通过  $\mu$  值确定  $J_z$  的结果可以看出两个  $\Gamma_6(\mu = \pm 1/2)$  为  $J_z = \pm 3/2$  和  $\pm 5/2$  的混杂, 而三个  $\Gamma_7(\mu = \pm 3/2)$  为  $J_z = \pm 1/2$ ,  $\pm 7/2$  和  $\pm 9/2$  的混杂. 再比如能级  $^4S_{3/2}$  则劈裂为两个子能级  $\Gamma_6(\mu = \pm 1/2)$ ,  $\Gamma_7(\mu = \pm 3/2)$ , 这样  $\Gamma_6$  对应纯  $J_z = \pm 3/2$ ,  $\Gamma_7$  对应纯  $J_z = \pm 1/2$ , 不发生  $J_z$  混杂. 依此类推便可以了解  $\text{Er}^{3+}$  离子在晶场中所有子能级的不可约表示及该子能级  $J_z$  的混杂情况.

## 6. 结 论

$\text{GdVO}_4$  晶体有比  $\text{YVO}_4$  晶体更高的热导率以及其他更适合做高功率激光器的热学性质, 并且具有更大的吸收和发射截面, 这些优势都使得这种材料近年来逐渐受到人们的关注. 本文通过对  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体吸收光谱的分析, 拟合出了该晶体在  $a$  轴和  $c$  轴两个方向上的强度参量, 分别为  $\Omega_2 = 18.95 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.494 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.796 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $\Omega_2 = 11.782 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.612 \times$

$10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.924 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . 与之前其他作者对该材料的报道比较发现, 材料的制作工艺以及稀土离子的掺杂浓度对强度参量的大小都有影响, 并同时反映在材料的吸收光谱当中. 在拟合出强度参量之后进一步计算了  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子各个激发态之间的跃迁振子强度、自发辐射跃迁速率、荧光分支比、能级寿命和积分发射截面等参量. 由计算结果发现  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体在绿光波段  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  红光波段  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  以及红外石英光纤低损耗区  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  都有比较强的发射能力, 因此该材料作为固体激光器的激光材料具有可观的应用前景. 文章最后利用群论计算了  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子各能级与点群  $D_{2d}$  不可约表示的对应关系, 并对各 Stark 子能级的  $J_z$  混杂情况进行了分析, 为讨论  $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$  晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子能级情况提供了参考.

在此对北京物科光电技术公司提供材料表示衷心的感谢.

- [ 1 ] Chen X B, Zhang G Y, Chen J K, Wang H, Liu Y B, Shang M R, Li J W 1993 *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)* **2** 695
- [ 2 ] Chen X B, Zhang G Y, Li M X, Li K, Feng Y, Bi S Z, Hao Z, Song F, Song Z F, Meng G Z, Sun Y G, Yang Z R, Nie Y X 1999 *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)* **8** 216
- [ 3 ] Huang L L, Hong Z 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1504 (in Chinese) [ 黄莉蕾、洪 治 1998 物理学报 **47** 1504 ]
- [ 4 ] Chen X B, Li M X, Sawanobori N, Zeng Z, Nie Y X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 (in Chinese) [ 陈晓波、李美仙、Sawanobori N、曾 哲、聂玉昕 2000 物理学报 **49** 2482 ]
- [ 5 ] Wen L, Zhang L Y, Yang J H, Wang G N, Chen W, Hu L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1486 (in Chinese) [ 温 磊、张丽艳、杨建虎、汪国年、陈 伟、胡丽丽 2006 物理学报 **55** 1486 ]
- [ 6 ] Chen X B, Sawanobori N, Nie Y X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2488 (in Chinese) [ 陈晓波、Sawanobori N、聂玉昕 2000 物理学报 **49** 2488 ]
- [ 7 ] Chen X B, Zhang F C, Chen L 2003 *Chin. Phys.* **12** 1451
- [ 8 ] Chen X B, Liu K, Zhuang J, Wang G W, Chen C T 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 690 (in Chinese) [ 陈晓波、刘 凯、庄 健、王国文、陈创天 2002 物理学报 **51** 690 ]
- [ 9 ] Zaguniennyi A I, Ostoumov V G, Shcherbakov I A, Jensen T, Meyn J P, Huber G 1992 *Sov. J. Quant. Electron.* **22** 1071
- [ 10 ] Jiang H D, Zhang H J, Wang J Y, Xia H R, Hu X B, Teng B, Zhang C Q 2001 *Opt. Commun.* **198** 447
- [ 11 ] Anderson F G, Summers P L, Weidner H, Hong P, Peale R E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14802
- [ 12 ] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [ 13 ] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [ 14 ] Kaminskii A A 1981 *Laser Crystals* (New York: Springer-Verlag) p157
- [ 15 ] Carnall W T, Fields P R, Wybourne B G 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 3797
- [ 16 ] Zhang S Y, Bi X Z 1991 *Spectroscopy Theory of Rare Earth* (Changchun: Jilin Science and Technology Press) p55 (in Chinese) [ 张思远、毕宪章 1991 稀土光谱理论 (长春: 吉林科学技术出版社) 第 55 页 ]
- [ 17 ] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **156** 262
- [ 18 ] Bertini C, Toncelli A, Tonelli M, Cavalli E, Magnani N 2004 *J. Lumin* **106** 235
- [ 19 ] Xiong W, Lin S K, Xie Y P 2004 *J. Cryst. Growth* **263** 353
- [ 20 ] Jørgensen C K, Reisfeld R 1983 *J. Less-Common. Met.* **93** 107
- [ 21 ] Capobianco J A, Kabro P, Ermeneux F S, Moncorge R, Bettinelli M, Cavalli E 1997 *Chem. Phys.* **214** 329
- [ 22 ] He C J, Chen L, Meng C, Song Z F, Wang Z G, Meng G Z 2002 *Spectrosc. Spect. Anal.* **22** 529 (in Chinese) [ 何琛娟、陈 鸾、孟 超、宋增福、王志光、孟广政 2002 光谱学与光谱分析 **22** 529 ]

- [ 23 ] Chen X B , Chen L , Zhao C Y , Sawanobori N , Ma H , Song Z F 2003 *Spectrosc. Spect. Anal.* **23** 1 ( in Chinese ) [ 陈晓波、陈鸾、赵承易、Sawanobori N、马 辉、宋增福 2003 光谱学与光谱分析 **23** 1 ]
- [ 24 ] Kaminskii A A , Petrosyan A G , Denisenko G A , Butaeva T I , Fedorov V A , Sarkisov S E 1982 *Phys. Stat. Sol. A* **71** 91
- [ 25 ] Kruper W F 1967 *Phys. Rev.* **157** 262
- [ 26 ] Caird J , DeShazer L , Nella J 1975 *IEEE J. Quant. Electro.* QE-**11** 874
- [ 27 ] Song Z F 1987 *The Theory and Application of Atom Spectroscopy and Crystal Spectroscopy* ( Beijing : Science Press ) p228 ( in Chinese ) [ 宋增福 1987 原子光谱及晶体光谱理论与应用 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 228 页 ]
- [ 28 ] Hellwege K H 1948 *Ann. Phys. ( Leipzig)* **4** 95

## Optical parameters and energy level splitting of $\text{Er}^{3+}$ in $\text{Er}^{3+} : \text{GdVO}_4$ \*

Wang Ce<sup>1)</sup> Chen Xiao-Bo<sup>1)†</sup> Zhang Chun-Lin<sup>2)</sup> Zhang Yun-Zhi<sup>2)</sup> Chen Luan<sup>1)</sup> Ma Hui<sup>1)</sup> Li Song<sup>1)</sup> Gao Ai-Hua<sup>2)</sup>  
 1) ( Department of Physics , Applied Optics Beijing Area Major Laboratory , Analytical and Testing Center , Beijing Normal University , Beijing 100875 , China )

2) ( Institute of Physics Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 20 November 2006 ; revised manuscript received 9 April 2007 )

### Abstract

$\text{Er}^{3+} : \text{GdVO}_4$  is a new laser material which is suitable for high-power laser systems. In this paper we firstly measured the absorption spectrums of  $\text{Er}^{3+}$  in the sample  $\text{Er}^{3+} : \text{GdVO}_4$  , then the intensity parameters were calculated using Judd-Ofelt theory. After that we calculated some predicted spectroscopic parameters , such as the spontaneous radiative transition rate , branching ratio and integrated emission cross section , which were then compared with the data of other common materials. It was found that there are many transitions with large oscillator strength and large integrated emission cross section , especially  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  and  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  , which are useful in solid-state laser and communications fields. Finally , we discuss the splitting of the energy levels of  $\text{Er}^{3+}$  in the crystal  $\text{GdVO}_4$  through the group theory , and also analyze the intermix of  $J_z$  in Starks levels.

**Keywords** :  $\text{Er}^{3+} : \text{GdVO}_4$  , absorption spectrum , energy levels splitting , irreducible representation

**PACC** : 7840 , 3270 , 4225B

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10174008 ).

† Corresponding author. E-mail : xbchen@bnu.edu.cn