

DyP₅O₁₄ 晶体的光谱强度参数

王庆元 张思远 武士学 白云起 任金生

(中国科学院长春应用化学研究所)

1986年1月16日收到

提 要

本文根据 Judd-Ofelt 理论,利用吸收光谱,计算了 DyP₅O₁₄ 晶体中 Dy³⁺ 的三个唯象强度参数 Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), 求得了计算和实验振子强度,进而计算了约化矩阵元和荧光辐射跃迁几率。

一、引 言

自 1972 年 Danielmayer 报告了 NdP₅O₁₄^[1] 晶体是一种新型化学计量比的稀土激光材料,具有低阈值,低浓度猝灭和高增益激光行为之后,近年来这种材料的研究已扩展到其它稀土五磷酸盐与混合型五磷酸盐。最近在这个领域中,对材料的合成,光谱性质,激光特性和理论研究等方面,进行了大量的研究工作^[2-9]。本文利用 Judd-Ofelt 理论^[10,11],对 DyP₅O₁₄ 晶体的光谱参数,进行了深入的研究。

二、振子强度和 Ω_λ 参数

我们在日本制 UV-340 型分光光度计上,记录了 DyP₅O₁₄ 晶体从 200—2500 nm 波段

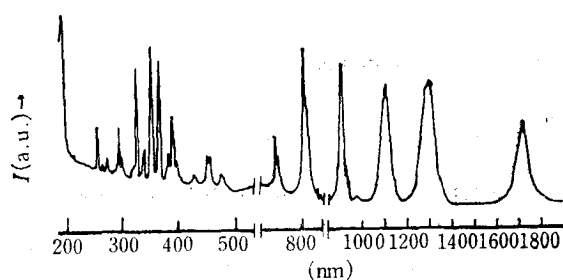


图1 室温下 DyP₅O₁₄ 晶体中 Dy³⁺ 的吸收光谱

内的吸收光谱。见图 1。然后根据吸收光谱图中的 21 组吸收光谱带的积分,利用下面公式(1),计算出 DyP₅O₁₄ 晶体中 Dy³⁺ 离子的实验振子强度值 P_{exp} 。

$$P_{\text{exp}} = 4.318 \times 10^{-9} \int \epsilon(\sigma) d\sigma, \quad (1)$$

式中 $\epsilon(\sigma)$ 为在能量 $\sigma(\text{cm}^{-1})$ 处的消光系数, $\sigma = 1/\lambda$ 为波数。在大多数所观察的吸收光谱带中, P_{exp} 包括两部份,即电偶极跃迁振子强度 $P_{\text{e-d}}$ 和磁偶极跃迁振子强度 $P_{\text{m-d}}$ 。 $4f^N$ 组态内各个状态之间跃迁的 $P_{\text{e-d}}$ 为^[10,11]

$$P_{e-d} = \frac{8\pi^2 mc \chi_{e-d}}{3h(2J+1)} \cdot \sigma \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \langle f^N [\alpha SL] J \| U^{\lambda} \| f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle^2, \quad (2)$$

式中 m 为电子质量, c 为光速, h 为普朗克常数, $\chi_{e-d} = (n^2 + 2)^2 / 9n$, n 为折射率. 约化矩阵元可化为^[12]:

$$\begin{aligned} & \langle f^N [\alpha SL] J \| U^{\lambda} \| f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle \\ &= (-1)^{S+L'+J+\lambda} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J J' \lambda \\ L' L S \end{matrix} \right\} \langle f^N \alpha SL \| U^{\lambda} \| f^N \alpha' S' L' \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 6- j 符号可查文献 [13], 右面的约化矩阵元可查文献 [14], Q_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$) 为振子强度参数, 它与奇次晶场参数和径向函数有关. 磁偶极跃迁的振子强度为

$$P_{m-d} = \frac{h \chi_{m-d}}{6mc(2J+1)} \cdot \sigma \cdot \langle f^N [\alpha SL] J \| L + 2S \| f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle^2. \quad (4)$$

约化矩阵元的表达式为

$$\langle \alpha SL J \| L + 2S \| \alpha SL J \rangle = g [J(J+1)(2J+1)]^{1/2}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \langle \alpha SL J \| L + 2S \| \alpha SL J - 1 \rangle \\ &= [(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)/4J]^{1/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

表1 DyP₂O₇ 晶体中 Dy³⁺ 的振子强度

光谱范围 (cm ⁻¹)	S' L' J'	P _{exp} × 10 ⁶	P _{cal} × 10 ⁶
5240—6450	⁶ H _{11/2}	0.80	1.02
6960—8230	⁶ H _{9/2} } ⁶ F _{11/2} }	2.83	2.85
8230—9660	⁶ F _{9/2} } ⁶ H _{7/2} }	2.15	2.67
9660—11360	⁶ H _{5/2} } ⁶ F _{7/2} }	1.78	2.21
11880—12800	⁶ F _{5/2}	1.27	1.05
12800—13400	⁶ F _{3/2}	0.22	0.20
20500—21500	⁴ F _{9/2}	0.21	0.17
21720—22740	⁴ I _{15/2}	0.39	0.47
23000—24000	⁴ G _{11/2}	0.09	0.07
24600—26800	⁴ F _{7/2} } ⁴ I _{13/2} } ⁴ M _{21/2} } ⁴ K _{17/2} }	1.80	1.95
26800—28040	⁴ M _{19/2} } (⁴ P, ⁴ D) _{3/2} } ⁶ P _{3/2} } ⁴ I _{11/2} }	2.13	1.61
28040—29130	⁶ P _{7/2}	3.05	2.91

续表 1

光谱范围 (cm ⁻¹)	S'L'J'	P _{exp} × 10 ⁶	P _{cal} × 10 ⁶
29130—30260	$\left. \begin{array}{l} (^4M, ^4I)_{15/2} \\ (^4F, ^4D)_{5/2} \\ ^4I_{9/2} \\ ^4G_{9/2} \end{array} \right\}$	0.40	0.23
30260—32520	$\left. \begin{array}{l} ^4P_{3/2} \\ ^4M_{17/2} \\ (^4G^2, D)_{7/2} \\ ^4K_{13/2} \\ ^4D_{1/2} \\ (^4D^4, G)_{9/2} \\ ^4L_{19/2} \end{array} \right\}$	2.16	1.15
32520—33620	$\left. \begin{array}{l} ^4H_{13/2} \\ ^4F_{3/2} \\ (^4K, ^4L)_{13/2} \end{array} \right\}$	0.38	0.21
33620—35320	$\left. \begin{array}{l} ^4D_{7/2} \\ ^4H_{11/2} \\ ^4G_{9/2} \\ ^4F_{5/2} \\ ^4G_{11/2} \\ ^4L_{17/2} \end{array} \right\}$	0.92	0.78
35320—36760	$\left. \begin{array}{l} (^4G, ^4H)_{7/2} \\ ^4K_{11/2} \\ (^4G, ^4P)_{5/2} \\ ^4G_{9/2} \end{array} \right\}$	0.33	0.09
37400—38210	$\left. \begin{array}{l} ^4H_{7/2} \\ ^4F_{3/2} \end{array} \right\}$	0.13	0.04
38210—39690	$\left. \begin{array}{l} (^4K, ^4L)_{15/2} \\ (^4G, ^4P)_{5/2} \\ (^4P, ^4F)_{3/2} \end{array} \right\}$	0.76	0.16
39690—41430	(⁴ F, ² G) _{9/2}	0.16	0.14
41430—42140	⁴ I _{15/2}	0.04	0.05

平均均方偏差 2.06×10^{-7}

$$\langle \alpha SLJ \| L + 2S \| \alpha SLJ + 1 \rangle$$

$$= [(S + L + J + 2)(S + L - J)(J + 1 + S - L)(J + 1 + L - S)/2J(J + 1)]^{1/2}, \quad (7)$$

$$g = 1 + [J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)]/2J(J + 1). \quad (8)$$

(4) 式中 $\chi_{m-d} = n$, 磁偶极矩跃迁的振子强度可直接由波函数按上述公式计算出来。

我们根据 (2), (4) 式及 $P_{\text{exp}} = P_{\text{e-d}} + P_{\text{m-d}}$ 的关系, 用最小二乘法由计算机拟合理论与实验振子强度得到三个 Q_k 参数, 其结果为

$$Q_2 = 1.20 \times 10^{-20} \text{cm}^2; Q_4 = 1.91 \times 10^{-20} \text{cm}^2; Q_6 = 2.48 \times 10^{-20} \text{cm}^2.$$

计算中约化矩阵元使用了文献 [15] 中的值。利用这些参数计算的振子强度 P_{cal} 和用 (1) 式得到的实验振子强度 P_{exp} 的结果列于表 1。从表 1 中可以看出两者符合得较好。

三、辐射跃迁几率

DyP₃O₁₄ 晶体中 Dy³⁺ 离子激发态能级的跃迁几率用下式计算:

电偶极跃迁几率的表达式为

$$A_{e-d} = \frac{64\pi^4 e^2 \sigma^3 \chi'_{e-d}}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \langle f^N [\alpha SL] J \| U^{\lambda} \| f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle^2. \quad (9)$$

磁偶极跃迁几率的表达式为

$$A_{m-d} = \frac{4\pi^2 e^2 h \sigma^3 \chi'_{m-d}}{3m^2 c^2 (2J+1)} \langle f^N [\alpha SL] J \| L + 2S \| f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle^2. \quad (10)$$

(9) 和 (10) 式中, e 为电子电荷, $\chi'_{e-d} = \frac{1}{9} n(n^2 + 2)^4$, $\chi'_{m-d} = n^3$.

总跃迁几率为

$$A = A_{e-d} + A_{m-d}. \quad (11)$$

DyP₃O₁₄ 晶体中 Dy³⁺ 离子荧光主要来源于 ⁶F_{9/2} 能级到 ⁶F_J 和 ⁶H_J 能级的跃迁。为此,

我们首先要计算它们的约化矩阵元。我们用 Jacobi 方法, 使矩阵对角化, 拟合实验能级, 求得中间耦合波函数, 利用 (3) 式和文献 [13, 14] 的数表, 计算了电偶极跃迁的约化矩阵元 $\langle {}^6F_{9/2} \| U^{\lambda} \| {}^6H_J \rangle$ 和 $\langle {}^6F_{9/2} \| U^{\lambda} \| {}^6F_J \rangle$, 结果列于表 2。再利用 (5) — (8) 式和中间耦合波函数计算了约化矩阵元 $\langle {}^6F_{9/2} \| L + 2S \| {}^6H_J \rangle$ 和 $\langle {}^6F_{9/2} \| L + 2S \| {}^6F_J \rangle$, 结果列于表 3。再利用 (9) 和 (10) 式计算得到电偶极和磁偶极跃迁的辐射跃迁几率, 其结果列于表 4。

表 2 DyP₃O₁₄ 中 Dy³⁺ 电偶极跃迁的约化矩阵元

跃迁谱项	U_2	U_4	U_6
⁶ F _{9/2} — ⁶ H _{5/2}	0.0001	0.0024	0.0211
— ⁶ H _{7/2}	0.0022	0.0146	0.0291
— ⁶ H _{9/2}	0.0095	0.0229	0.0182
— ⁶ H _{11/2}	0.0160	0.0361	0.0007
— ⁶ H _{13/2}	0.0294	0.0016	0.0334
— ⁶ H _{15/2}	0	0.0455	0.0703
— ⁶ F _{1/2}	0	~0	0
— ⁶ F _{3/2}	0	0.0007	0.0011
— ⁶ F _{5/2}	0.0001	0.0056	0.0001
— ⁶ F _{7/2}	0.0055	0.0010	0.0001
— ⁶ F _{9/2}	0.0004	0.0002	0.0006
— ⁶ F _{11/2}	0.0014	0.0014	0.0022

注 $U_{\lambda} = \langle SLJ \| U^{\lambda} \| S' L' J' \rangle^2$.

表 3 DyP₃O₁₄ 中 Dy³⁺ 磁偶跃迁的约化矩阵元

跃迁谱项	$\langle i \ L + 2S \ j \rangle^2$
⁶ F _{9/2} — ⁶ H _{7/2}	0.0874
— ⁶ H _{9/2}	0.0312
— ⁶ H _{11/2}	0.0894
— ⁶ F _{7/2}	2.0448
— ⁶ F _{9/2}	4.5171
— ⁶ F _{11/2}	0.5696

表 4 DyP₅O₁₄ 中 Dy³⁺ ⁴F_{9/2} → ⁶L_J 的辐射跃迁几率

跃迁谱项	$A_{o-d}(s^{-1})$	$A_{m-d}(s^{-1})$	$\tau(\mu s)$
⁴ F _{9/2} — ⁶ H _{15/2}	687.4		
— ⁶ H _{13/2}	186.2		
— ⁶ H _{11/2}	90.2	3.6	
— ⁶ H _{9/2}	69.2	0.9	
— ⁶ H _{7/2}	50.2	1.7	
— ⁶ H _{5/2}	20.9		
— ⁶ F _{11/2}	6.5	15.0	
— ⁶ F _{9/2}	1.1	91.0	
— ⁶ F _{7/2}	2.5	24.5	
— ⁶ F _{5/2}	2.1		
— ⁶ F _{3/2}	0.5		
— ⁶ F _{1/2}	~0		
总计	1116.8	137.3	797

四、结 语

本工作实验结果表明, DyP₅O₁₄ 晶体中 Dy³⁺ 离子荧光主要来源于 ⁴F_{9/2} — ⁶H_{15/2} 和 ⁶H_{13/2} 的跃迁. 发光波长分别为 480nm 和 572 nm 左右. 其他跃迁都很弱. 这两个波段分别位于蓝光和黄光, 黄色荧光是人们感兴趣的波段之一. 本文的计算结果, 将对含 Dy³⁺ 离子的激光和发光材料研究有一定的实用价值.

参 考 文 献

- [1] H. G. Danielmeyer, *IEEE J. Q. E.*, QE-8(1972), 805.
- [2] M. Marais *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 35(1974), 329.
- [3] B. Blanzat, Proc. 10th, Rare Earth Research Conference (1973), p. 1170.
- [4] H. P. Weber *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 22(1973), 534.
- [5] H. Dornauf *et al.*, *J. Lumin.*, 20(1979), 271.
- [6] Hong Quang-yan *et al.*, "Rare Earth Chem. Papers" Scientific Publisher. (1980), p. 130.
- [7] Zhang Si-yuan *et al.*, *Faguang Yu Xianahl*, 4(1983), 31.
- [8] Zhang Si-yuan *et al.*, *Acta Physics Sinica*, 33(1984), 874.
- [9] Wang Qing-yuan *et al.*, *Luminescence and Display Devices*, 5(1984), 46.
- [10] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127(1962), 750.
- [11] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37(1962), 511.
- [12] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, (1960).
- [13] M. Rotenberg, *et al.*, *The 3j and 6j Symbol*. MIT. Press Cambridge Massachusetts, (1959).
- [14] C. W. Nielson and G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for the p d and f Configurations*, MIT Press Cambridge Massachusetts, (1963).
- [15] W. T. Carrall *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 49(1968), 4424.

SPECTRA INTENSITY PARAMETERS OF DyP₅O₁₄ SINGLE CRYSTALS

WANG QING-YUAN ZHANG SI-YUAN WU SHI-XUE BAI YUN-QI REN JIN-SHENG

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the present paper, we report the theoretical investigation results of DyP₅O₁₄ single crystals derived from absorption spectra according to the Judd-Ofelt theory. The experimental and theoretical oscillator strengths and three phenomenological intensity parameters are calculated. After evaluation the reducible matrix elements, the fluorescent radiative transition probabilities are obtained.