

锗酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子 Stark 分裂的分析*

黄艺东 罗遵度

(中国科学院福建物质结构研究所, 福建, 福州, 350002)

摘要 基于群链方法提出稀土离子在玻璃基质中的表观晶格场哈密顿的简单模型, 利用该模型较为系统地分析了在 13K 温度下采用常规方法测量的 Er^{3+} 离子在锗酸盐玻璃中的吸收和发射谱, 确定了从 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 到 ${}^4\text{H}_{9/2}$ 所有多重态的 Stark 分裂值。

关键词 Er^{3+} 离子; 玻璃; Stark 分裂; 晶格场。

STARK SPLITTING ANALYSIS OF Er^{3+} IONS DOPED IN GERMANATE GLASS*

HUANG Yi-Dong LUO Zun-Du

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract Based on the group chain scheme, a simple model of apparent field Hamiltonian for rare earth ions in glasses was proposed. By means of this model, the absorption and emission spectra of Er^{3+} ions in germanate glass measured at 13K in a conventional way were analyzed systematically and the Stark splittings of the manifolds from ${}^4\text{I}_{15/2}$ to ${}^4\text{H}_{9/2}$ were determined.

Key words Er^{3+} ion, glass, Stark splitting, crystal field.

引言

稀土离子掺杂的玻璃和其它非晶材料同它们掺杂的晶体材料同样, 在光电子领域具有很重要的应用前景, 目前最为引人注目的应用之一是高密波分复用光通信系统中的掺 Er^{3+} 光纤放大器^[1]. 由于 Er^{3+} 离子在介质中复杂的能级结构和玻璃材料本身的无序性, 使得对 Er^{3+} 离子的光谱分析至今只能局限于多重态 $2s+1L$, 能级之间的跃迁^[2], 而无法象在晶体中那样分析其 Stark 能级分裂和这些能级间跃迁的详细情况. 这就给掺杂 Er^{3+} 离子玻璃材料的光谱和激光性能及其与材料的结构和组分关系的研究带来困难. 本文根据稀土离子在玻璃材料中分布的无序性, 提出一种更切合玻璃材料实际结构的表观晶格场模型, 通过常规的低温光谱测量, 及由该模型得

到的只含 3 个待定参数的表观晶格场哈密顿的计算, 试图对 Er^{3+} 离子在锗酸盐玻璃中的 Stark 分裂进行计算分析.

1 理论模型和方法

X 射线分析和其它方法的结构分析已经证明, 稀土离子在玻璃材料中可以占据许多具有不同点群对称的位置, 不同的点群对称位置具有不同的晶格场哈密顿形式. 根据 Butler^[3] 提出的群链方法, 高对称点群的晶格场哈密顿项将在其子群的晶格场哈密顿中继续存在, 因此, 就总体效果而言, 那些属于高对称点群的哈密顿项出现的频度将远高于那些只属于低对称点群的哈密顿项. 基于这个考虑, 稀土离子在玻璃中的表观晶格场哈密顿可以用“简化”的群链^[3,4] $\text{SO}_3 \supset \text{O} \supset \text{D}_2$ 表示为

* 中科院引进国外杰出人才、福建省自然科学基金(编号 F99036)、教育部和人事部留学回国人员基金资助项目
稿件收到日期 2000-09-12, 修改稿收到日期 2000-10-27

* The project supported by the Foundation of Chinese Academy of Sciences for Outstanding Returned Scholars and the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (No. F99036)
Received 2000-09-12, revised 2000-10-27

$$H_{ij}^{elav} = C_2 b_2 + C_4 b_4 + C_6 b_6, \quad (1)$$

式中 b_k 为用群链的不可约表示表达的基函数, C_k 为待定的群链形式晶格场参数, 相应于每个阶数 k , H_{ij}^{elav} 只含一个待定参数. 另一方面, 对于稀土离子多重态能级 $^{2s+1}L_J$, 其分裂值可以同晶格场的二次旋转不变量 $(C_k)^2$ 直接联系起来^[5], 即

$$(\Delta E)^2 = \frac{12g_a^2}{g_a(g_a + 2)(g_a + 1)} \sum_{k=2,4,6} \frac{|\langle [SLJ] | U^{(k)} | [SLJ] \rangle|^2 |\langle f | C^{(k)} | f \rangle|^2}{2k + 1} (C_k)^2, \quad (2)$$

式中 g_a 和 g 为有关的简并度参数, 采用的所有参数的定义可参阅文献^[5]. 这样就可以比较方便地确定

出参数 C_k .

2 实验

Er³⁺ 离子掺杂的锗酸盐 (GeO₂-BaO-K₂O) 玻璃样品的 400nm~1600nm 波段的吸收谱和利用 488nm 的氩离子激光激发产生的发射谱均在 13K 温度下测量. 吸收谱相应于从 ⁴I_{15/2} → ²H_{9/2} 到 ⁴I_{15/2} → ⁴H_{13/2} 范围内的跃迁. 测量的发射谱相应于 ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 的跃迁.

利用 Origin 软件可以在一定程度上将对应于每对 Stark 能级跃迁的谱线峰值位置确定下来, 并进一步得到从多重态能级 ⁴I_{15/2} 到 ²H_{9/2} 的 Stark 分裂值 (见表 1).

表 1 13K 温度下锗酸盐玻璃中 Er³⁺ 离子 Stark 分裂值 (cm⁻¹)
Table 1 Stark splittings of Er³⁺ ions in germanate glass at 13K (cm⁻¹)

多重态	实验值	计算值	多重态	实验值	计算值	
⁴ I _{15/2}	-174.7	-168.6	⁴ F _{9/2}	-137.2	-107.9	
	-139.3	-149.6		-101.2	-73.9	
	-111.6	-128.5		16.8	-4.2	
	-92.3	-57.2		61.8	28.9	
	-66.7	-45.8		159.8	137.1	
	99.7	84.1		⁴ S _{3/2}	-33.4	-39.1
	202.5	223.6			33.4	39.1
	282.5	241.9			² H _{11/2}	-105.8
⁴ I _{13/2}	-109.5	-121.3	-68.8			-82.0
	-97.5	-117.5	-27.8	-18.0		
	-67.9	-66.6	41.2	50.1		
	-34.1	-29.7	66.2	56.2		
	-2.7	24.8	95.2	85.3		
	155.8	154.0	⁴ F _{7/2}	-89.7	-99.9	
	155.8	156.3		-16.4	-21.7	
	⁴ I _{11/2}	-53.9		-74.2	34.6	40.7
-31.3		-54.3		71.6	80.8	
-31.3		-21.6	⁴ F _{5/2}	-51.4	-42.0	
-31.3		-11.8		-30.8	0.6	
60.2		75.6		82.2	41.4	
87.6		86.4		⁴ F _{3/2}	-49	-57.2
⁴ I _{9/2}	-132	-112.3	49		57.2	
	-86	-103.6	² H _{9/2}		-114.4	-00.4
	24	29.7			-32.4	-84.1
	97	88.5		7.6	23.0	
	97	97.7		51.6	66.1	
				87.6	94.6	

3 结果和讨论

利用表观晶格场模型对实验结果进行计算分析表明:对于锆酸盐玻璃,可以采用实验得到的多重态分裂值 ΔE 公式(2)拟合出晶格场参数 C_k 的绝对值,然后代入 H_{cf}^{obs} 表达式(1)计算出 Stark 分裂值(见表1),并通过与实验的 Stark 分裂值比较来确定晶格参数的符号.在此过程中还可以对若干无法通过光谱实验分开的 Stark 能级作出判断.经过上述计算得到的 Er^{3+} 离子在锆酸盐玻璃中的表观晶格场参数为: $C_2 = 706.2\text{cm}^{-1}$, $C_4 = 2274.5\text{cm}^{-1}$, $C_6 = -471.5\text{cm}^{-1}$; Stark 分裂的计算值与实验值的均方根误差为 19.3cm^{-1} .

本文为掺杂离子的非晶光电子材料的研究提供

了一种新的较为深入的分析手段.

REFERENCES

- [1] Hecht J. Fiber amplifiers, laser, and gratings make WDM feasible, *Laser Focus World*, 1999, April: 93
- [2] Hehlen M P, Cockroft N J, Gosnell T R, et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**: 9302
- [3] Butler M P. *Point Group Symmetry Application: Method and Tables*. New York: Plenum Press, 1981
- [4] Luo Z, Huang Y. Crystal field analysis of the energy levels and spectroscopic characteristics of Nd^{3+} in YVO_4 , *J. Phys.: Condens. Matter*, 1994, **6**: 3737
- [5] Auzel F, Malta O L. A scalar crystal field strength parameter for rare earth ions: meaning and usefulness, *J. Physique*, 1983, **44**: 201