

# 铋化物发光玻璃中 $\text{Er}^{3+}$ 离子的 J-O 光谱参量的计算分析\*

龙江迷<sup>1)</sup> 陈晓波<sup>1)†</sup> 赵国营<sup>2)</sup> 吴正龙<sup>1)</sup> 孟少华<sup>2)</sup> 马 瑜<sup>2)</sup> 郭敬华<sup>1)</sup>  
尤佳佳<sup>1)</sup> 刘 媛<sup>1)</sup> 李 崧<sup>1)</sup> 黄建华<sup>1)</sup> 王科志<sup>3)</sup>

(1)北京师范大学物理学系,应用光学北京市重点实验室,100875,北京;

2)上海应用技术大学材料科学与工程学院,200235,上海;

3)北京师范大学化学学院,100875,北京)

**摘要** 贵金属等离子体对稀土离子发光晶体材料的发光有着一定的增强作用.本文对基质为  $60\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SiO}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{O}_3$  的  $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$  铋化物发光玻璃进行了吸收光谱的测量.利用 J-O 理论分析了  $\text{Er}^{3+}$  在该基质中的振子强度、自发辐射速率、积分发射截面和荧光分支比等光谱参数.通过振子强度和 3 个参量  $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$  的拟合计算,根据拟合结果对  $\text{Er}^{3+}$  的各能级跃迁的积分发射截面、荧光分支比等光谱参数进行计算分析,发现这些参数有着较大的数值,表明  $\text{Er}^{3+}$  在本文所研究的基质材料中具有较强的发光能力.

**关键词** 铋化物发光玻璃; J-O 理论; 等离子体增强; 吸收光谱

**中图分类号** O433.1

**DOI:** 10.12202/j.0476-0301.2019284

## 0 引言

稀土离子掺杂的发光玻璃有着良好的发光性能,在显示设备、通信、太阳能电池、传感器、激光器等方面有着重要的应用价值,因此对其发光性能的研究受到了广泛的关注. $\text{Er}^{3+}$  是发光性能最为丰富的稀土离子之一,目前对于掺  $\text{Er}^{3+}$  的高宽带和高增益的氧化物玻璃基质的研究,最受欢迎的是碲酸盐和铋酸盐.与碲酸盐相比,掺  $\text{Er}^{3+}$  铋酸盐玻璃有着更好的光学性能,而且其热稳定性优于碲酸盐玻璃<sup>[1-2]</sup>,因此对铋酸盐发光玻璃的研究非常引人注目.近年来,为了使稀土掺杂玻璃达到更好的发光效果,通过引入贵金属纳米颗粒来增强稀土掺杂玻璃的发光受到了广泛的关注<sup>[1-3]</sup>.贵金属引入带来的等离子体可以修饰稀土离子的辐射衰减性,这不仅增强了稀土离子的发光性能,还可以延长其寿命,提高量子产率<sup>[3-4]</sup>.当入射光子的频率和金属表面等离子体的振荡频率接近时,会产生共振现象,金属等离子体对入射光的吸收增强,金属纳米结构表面会产生很强的局域电场.当金属纳米结构和稀土离子靠近时,在金属表面产生的局域电场作用下,局域表面等离子体和稀土离子的共振增强,可利用光子的浓度增大,

稀土离子的有关激发态能够吸收的光子更多,进而增强了稀土离子的发光.此外,在透明玻璃基质中掺杂金属纳米颗粒,也能有效地提高玻璃基质的稳定性,这也让发光玻璃的荧光效果更优异.

本文通过测量由  $60\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SiO}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{AgNO}_3$  合成的  $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$  铋化物发光玻璃的吸收光谱,计算  $\text{Er}^{3+}$  的基本光谱参量,对更深入了解贵金属纳米颗粒增强稀土掺杂玻璃的发光性质有着重要作用.

## 1 实验

**1.1 样品制备与测量仪器** 样品制备原料为高纯的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{AgNO}_3$  粉末,将原料药品充分混合之后,放置在氧化铝坩埚中,在  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  下氧气氛围中反应  $30\text{ min}$ ,此过程是为了排除羟基的影响.把反应后得到的熔液倒入已经预热好的无污染钢模具中,在温度约为  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (玻璃相变点)的条件下退火  $2\text{ h}$ ,退火后得到的样品进行热处理,热处理过程的作用是把样品中一部分  $\text{Ag}$  离子还原成  $\text{Ag}$  原子,恒温  $12\text{ h}$  后,自然冷却到室温.将得到的玻璃样品进行切割,得到  $20.0\text{ mm}\times 16.0\text{ mm}\times 5.5\text{ mm}$  的

\* 国家自然科学基金资助项目(51472028);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2017TZ01)

† 通信作者:陈晓波(1963—),男,博士,教授.研究方向:光谱学. E-mail: xbchen@bnu.edu.cn

收稿日期:2019-10-28

玻璃样品,再进行抛光处理,以供后续的光学测量。

对抛光后的玻璃块进行吸收光谱的测量,使用的仪器为美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计。

**1.2 实验结果** 实验测量样品  $\text{Er}^{3+}(0.5\%) \text{Ag}(0.5\%)$  掺杂铋化物玻璃厚度为 5.5 mm, 折射率为 2.05, 密度为  $6.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。室温下测得  $\text{Er}^{3+}(0.5\%) \text{Ag}(0.5\%)$  掺杂铋化物玻璃的吸收光谱如图 1 所示, 在波长 400 ~ 1600 nm 区间内有 7 个吸收峰, 分别为: (1494.5, 1531.0) 978.0、798.5、652.5、545.0、521.5 和 489.0 nm。根据  $\text{Er}^{3+}$  的能级跃迁, 上述吸收峰分别对应  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 、 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 、 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 、 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 、 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ 、 $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  和  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  的吸收跃迁。在波长 < 425.0 nm 产生的强吸收, 则是基质铋化物玻璃的强吸收, 波长 < 489.0 nm 也应有  $\text{Er}^{3+}$  的能级的吸收, 但是由于基质的吸收太强而导致这些吸收被覆盖了。

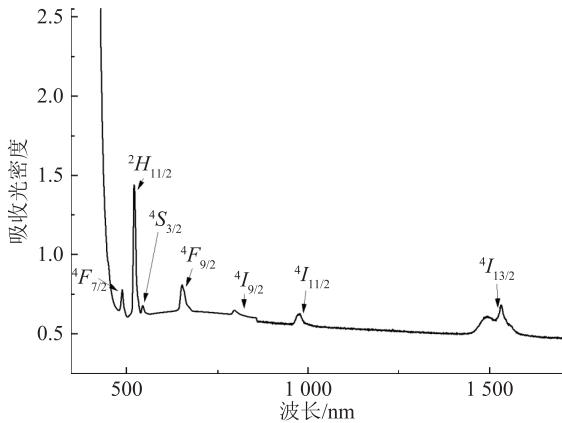


图 1  $\text{Er}^{3+}(0.5\%) \text{Ag}(0.5\%)$  掺杂铋化物玻璃吸收光谱

## 2 光谱参数的计算

**2.1 吸收光谱与振子强度** 在稀土离子掺杂的发光材料中, 测量材料所得吸收光谱, 反映的是作为发光中心的稀土离子的  $4f^N$  组态能级间的电子跃迁情况。稀土离子能级间的跃迁包括电偶极跃迁、磁偶极跃迁和电四极跃迁。由于电四极跃迁的贡献量比偶极跃迁小几个数量级<sup>[5]</sup>, 因此在计算中只考虑较大的电偶极跃迁和磁偶极跃迁。那么, 总的电子跃迁振子强度 ( $f$ ) 就等于电偶极跃迁振子强度 ( $f_{\text{ed}}$ ) 和磁偶极跃迁振子强度 ( $f_{\text{md}}$ ) 之和, 即

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

根据总的吸收振子强度与积分光密度之间的关系<sup>[6]</sup>, 结合实验测得的吸收光谱, 便可计算出吸收光谱中由基态跃迁到激发态所引起的吸收跃迁的总振子强度

$$f_{\text{exp}} = \frac{2.302 \times m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \frac{D(\lambda)}{d \lambda_g^2} d\lambda. \quad (2)$$

式中:  $D(\lambda)$  是和跃迁波长有关的光密度;  $m_e$ 、 $e$  分别为电子静止质量和电子电荷,  $m_e = 9.109 38 \times 10^{-28} \text{ g}$ ,  $e = 4.803 20 \times 10^{-10} \text{ esu} = 1.602 18 \times 10^{19} \text{ C}$ ;  $c$  是真空波速 ( $c = 2.997 92 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $d$  是样品的厚度;  $\lambda_g$  是谱线的重心波长;  $N$  是样品中稀土离子的浓度, 这里  $N = \rho x N_A / M_0$ ,  $\rho$  是样品的密度,  $x$  是稀土离子  $\text{Er}^{3+}$  的摩尔百分比,  $M_0$  为样品的摩尔质量,  $N_A$  是阿伏加德罗常数 ( $N_A = 6.022 1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )。在本实验的计算中, 取用高斯制的单位制。

**2.2 J-O 理论** 稀土离子的光谱主要有 2 类: 一类是  $4f^N$  组态内部的  $4f-4f$  跃迁; 另一类是  $4f^N$  组态和其他能级之间的跃迁, 如  $4f^{N-1}-5d$  跃迁。对于自由稀土离子, 由于宇称禁戒, 电偶极作用不能引起  $4f-4f$  跃迁。但是在溶液和固体中的稀土离子, 由于晶体场奇次项的作用,  $4f^N$  组态的状态变成了 2 种宇称的混合态, 因此在这类稀土离子中出现了  $4f-4f$  的跃迁<sup>[7-8]</sup>。那么电偶极分量引起的从基态到激发态的跃迁振子强度便可以表示为

$$f_{\text{ed}} = \frac{8\pi^2 m_e c \sigma}{h} \chi_{\text{ed}} |(A|D_q^i|B)|^2, \quad (3)$$

式中  $h$  是 plank 常量 ( $h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}^{-1} = 6.626 \times 10^{34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ),  $\chi_{\text{ed}} = \frac{n^2 + 2}{9n}$  是折射率因子 ( $n$  是材料的折射率)。

在稀土离子中, 自旋-轨道相互作用较强, 因此在讨论相互作用时, 要考虑电子之间的库仑作用和自旋轨道作用, 故而  $4f^N$  组态的状态的本征函数可取为 Russell-Saunders 耦合态的线性组合

$$|4f^N \alpha S L J\rangle = \sum_{S', L'} 4f^N \alpha' S' L' J\rangle, \quad (4)$$

即中间耦合波函数。根据波函数, 可以得到状态 A 和 B 相互作用的 Hamilton 算符的矩阵元

$$\langle 4f^N \alpha S L J | H_{\text{cr}} | 4f^N \alpha' S' L' J' \rangle, \quad (5)$$

对于固体中的稀土离子, 为了使矩阵元不为零, 将处于高能级的相反宇称的状态混入到  $4f^N$  组态中, 此时的 Hamilton 矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N \alpha S L J M | H_{\text{cr}} | 4f^N \alpha' S' L' J M' \rangle = \\ & (-1)^{S+L'+J+K} [(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \left\{ \begin{matrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \langle 4f^N \alpha S L J || U^K || 4f^N \alpha' S' L' J' \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

电偶极跃迁的振子强度的表达式为

$$f_{\text{ed}} = \frac{8\pi^2 m_e c \sigma}{h} \chi_{\text{ed}} \left[ (-1)^{S+L'+J+K} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \begin{Bmatrix} J & J' & K \\ L & L & S \end{Bmatrix} \left\langle 4f^N \alpha S L J \parallel U^\lambda \parallel 4f^N \alpha' S' L' J' \right\rangle \right]^2. \quad (7)$$

根据 Judd-Ofelt 理论, 可将式(7)简化为谱线的强度参量  $\Omega_\lambda$  和张量算符  $U^\lambda$  的约化矩阵元乘积的形式, 即

$$f_{\text{ed}} = \frac{8\pi^2 m_e c \sigma}{h} \chi_{\text{ed}} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle 4f^N \psi J \parallel U^\lambda \parallel 4f^N \psi' J' \right\rangle \right|^2, \quad (8)$$

张量算符的值对基质不敏感, 可以由相关研究的文献[7]查阅而得. 稀土离子的磁偶极子为

$$\bar{M} = \frac{e}{2m_e c} (L + 2\vec{S}). \quad (9)$$

根据式(4)波函数的表示, 利用 Wigner-Eckart 定理, 则可得到磁偶极跃迁振子强度的表达式

$$f_{\text{md}} = \frac{h\sigma}{6m_e c (2J+1)} \chi_{\text{md}} \left| \left\langle 4f^N \psi J \parallel L + 2S \parallel 4f^N \psi' J' \right\rangle \right|^2, \quad (10)$$

式中  $\chi_{\text{md}} = n$ , 是磁偶极跃迁的折射率因子, 等于晶体材料的折射率. 式中的约化矩阵元可以通过计算得到, 本文的计算参考了文献[8]中介绍的值得.

根据 J-O 理论<sup>[9-10]</sup>, 结合式(8)、(10), 电偶极跃迁的谱线强度可表示为

$$S_{\text{ed}} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle 4f^N \psi J \parallel U^\lambda \parallel 4f^N \psi' J' \right\rangle \right|^2. \quad (11)$$

磁偶极跃迁的谱线强度则为

$$S_{\text{md}} = \frac{1}{4m_e^2 c^2} \left| \left\langle 4f^N \psi J \parallel L + 2S \parallel 4f^N \psi' J' \right\rangle \right|^2. \quad (12)$$

在进行参数计算时, 需要考虑稀土离子中满足跃迁的选择定则的磁偶极跃迁, 此时要根据各量子数的值来进行计算, 而电四极跃迁振子强度较小, 在实验计算的误差范围内, 因此可不考虑. 故总的谱线跃迁强度表达式为

$$S = S_{\text{ed}} + S_{\text{md}}. \quad (13)$$

**2.3 稀土离子光谱参数的计算** 由实验测量所得到的光谱参数及材料的其他参数, 根据式(2)计算出总的实验振子强度, 再由式(1)和可从参考文献查得的磁偶极振子强度的值, 可得到电偶极振子强度的实验值, 再根据最小二乘法拟合, 求得强度参量  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ). 这里拟合的跃迁吸收带越多,  $\Omega_\lambda$  的值越准确. 根据式(8), 计算得到电偶极振子强度的理论计算值  $f_{\text{ed},c}$ , 再由式(1)求得总的跃迁振子强度的理论计算值  $f_c$ . 将振子强度的实验值和理论计算值

进行比较, 计算二者的均方差  $\delta_{\text{rms}}$  来衡量拟合参数结果的准确程度.

$$\delta_{\text{rms}} = \left[ \frac{\sum_i f_{i,\text{exp}} - f_{i,c}}{P-Q} \right]^{1/2}, \quad (14)$$

式中:  $P$  是稀土离子发生跃迁的数目;  $Q$  是参数的数目,  $Q = 3$ . 拟合得到参量后, 根据  $\Omega_\lambda$  和张量算符  $U^\lambda$  约化矩阵元, 由式(11)、(12)计算得到跃迁的谱线强度, 再由式(1)、(8)和(10)计算出稀土离子的各个激发态的振子强度  $f_{JJ'}$ .

稀土离子各个激发能级之间的跃迁速率和振子强度之间的关系为

$$A_{JJ'} = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2 n^2}{m_e c} f_{JJ'}, \quad (15)$$

式中:  $J$  表示初态;  $J'$  表示末态;  $\sigma$  是跃迁能级的波数; 根据求得的各个激发态的振子强度, 结合式(15)计算得到跃迁速率, 故而可得到  $J$  多重态的能级寿命

$$\tau_J = 1 / \sum_{J'} A_{JJ'}, \quad (16)$$

那么,  $J \rightarrow J'$  的荧光分支比则为

$$\beta_{JJ'} = A_{JJ'} / \sum_{J'} A_{JJ'}, \quad (17)$$

积分发射截面与跃迁速率之间的关系为

$$\Sigma_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{8\pi c n^2 \sigma^2}, \quad (18)$$

由式(18)和跃迁速率便可得到  $J \rightarrow J'$  的积分发射截面.

### 3 实验结果与数据分析

**3.1 Er<sup>3+</sup>三参量的拟合计算** 由图1所示的吸收光谱图, 首先计算了吸收图谱中的7个跃迁吸收峰, 而后按照 J-O 理论对3个参量  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) 进行拟合. 利用拟合得到的  $\Omega_\lambda$  计算电偶极跃迁的振子强度  $f_{\text{ed}}$ , 这里的张量算符的约化矩阵元  $\langle - \parallel U^\lambda \parallel - \rangle^2$  值采用了 Carnall 等<sup>[11]</sup> 计算的数值. 根据 Weber<sup>[8]</sup> 对于 Er<sup>3+</sup> 的中间耦合波函数的介绍, 可计算得到  $f_{\text{md}}$ , 最后得到吸收跃迁的振子强度的计算值  $f_c$ , 并求得实验值和理论计算值的均方差, 以比较拟合参量的准确情况. 计算结果如表1所示.

计算得到的3参量分别为  $\Omega_2 = 8.2395 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.8780 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.6385 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ ; 计算得到的均方差为  $0.3956 \times 10^{-6}$ . 通过表2可知, Er<sup>3+</sup> 在不

表 1 Er<sup>3+</sup>在 Er<sup>3+</sup>(0.5%)Ag(0.5%)掺杂铋化物晶体中的强度参量和振子强度

能级	重心 $\lambda_g$ /nm	波长范围/nm	$f_{\text{exp}}/10^{-6}$	$f_c/10^{-6}$	偏差/ $10^{-6}$
$^4I_{13/2}$	1505.3	1615.5~1427.0	3.4635	3.3919	0.0716
$^4I_{11/2}$	985.5	1033.0~939.5	1.3651	1.2780	0.0871
$^4I_{9/2}$	810.2	846.5~775.5	0.8279	0.9666	-0.1387
$^4F_{9/2}$	658.1	700.0~616.0	5.0671	4.8825	0.1846
$^4S_{3/2}$	552.6	565.5~539.5	0.8178	0.9265	-0.1087
$^2H_{11/2}$	533.2	565.5~504.0	19.6101	19.6217	-0.0116
$^4F_{7/2}$	490.1	502.5~474.0	3.4440	4.1847	-0.7407
$\Omega_2/10^{20} \text{ cm}^2$			8.239 5		
$\Omega_4/10^{20} \text{ cm}^2$			2.878 0		
$\Omega_6/10^{20} \text{ cm}^2$			1.638 5		
均方差 $\delta_{\text{rms}}/10^{-6}$			0.395 6		

表 2 Er<sup>3+</sup>在几种基质中的强度参量  $10^{20} \text{ cm}^2$ 

基质	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
LaP <sub>3</sub> O <sub>14</sub> <sup>[12]</sup>	4.892	1.301	0.751
YAG <sup>[13]</sup>	0.45	0.98	0.62
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[8]</sup>	4.59	1.21	0.48
YVO <sub>4</sub> <sup>[14]</sup>	13.45	2.23	1.67
FOV <sup>[15]</sup>	2.168	1.276	0.751
本文	8.239 5	2.878 0	1.638 5

同玻璃基质中的强度参量比较发现, 本文的铋化物的 $\Omega_i$ 均较大. Chen 等<sup>[16]</sup>对在掺 Er<sup>3+</sup>铋化物玻璃中的光谱参量研究中发现, 基质中 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例对强度参量有着重要的影响, 即 $\Omega_i$ ( $\lambda=2,4,6$ )的大小随着基质中 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例的增加而增大, 当达到 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最大的比例 45% 时,  $\Omega_2$ 、 $\Omega_4$ 、 $\Omega_6$  分别为  $4.96 \times 10^{20}$ 、 $2.24 \times 10^{20}$  和  $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ . 本文中的基质组成为 60 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20SiO<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5 AgNO<sub>3</sub>, 其中 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数为 60%, 因此 $\Omega_i$ ( $\lambda=2,4,6$ )的数值相较于其他基质中计算得到的参量更大一些.

**3.2 Er<sup>3+</sup>的光谱参量的计算** 表 3 列出了 Er<sup>3+</sup>的光谱参量的计算结果, 从计算得到的数据发现 Er<sup>3+</sup>在铋化物发光玻璃(60 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20SiO<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5 AgNO<sub>3</sub>)中的自发辐射速率、振子强度和积分发射截面都具有较大的数值. 对于这些积分发射截面  $>1 \times 10^{18} \text{ cm}^2$  的跃迁, 如果激发态跃迁的能级的荧光分支比 $\beta$ 较大和多声子无辐射弛豫较小, 在这些能级跃迁过程中就有可能产生激光. 如 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁, 其振子强度和积分发射截面都具有较大的值, 并且荧光分支比也很大, 在这个跃迁中很有可能产生激光的通道, 它们对应的波段为红光. 那么对于 $^4S_{3/2} \rightarrow$

$^4I_{15/2}$ 跃迁和 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁, 同样具有较大的积分发射截面( $3.340 \times 10^{-18}$ 、 $23.019 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ )和振子强度( $3.785 \times 10^{-6}$ 、 $26.086 \times 10^{-6}$ ), 在这 2 个跃迁过程中也可以产生激光. 由于 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 这 2 个能级之间的间隙很小, 当很大一部分处于 $^2H_{11/2}$ 上的粒子在还未向下能级跃迁时, 就已经弛豫到 $^4S_{3/2}$ 上了, 因此在 $^4S_{3/2}$ 能级积累很多粒子, 这些处于 $^4S_{3/2}$ 能级的粒子发生跃迁, 进而产生很强的激光. 在 $^4S_{3/2}$ 能级积累的和部分 $^2H_{11/2}$ 能级上没有弛豫到 $^4S_{3/2}$ 能级的, 这些达到了热平衡分布的粒子产生的激光对应的波段为绿光, 这对于绿光激光器的应用有着重要价值. 通过计算结果, 还可以看到对于 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的  $1.5 \mu\text{m}$  发光, 也有着较大的振子强度和积分发射截面, 也提供了一个产生激光的通道, 在通信领域有着重要的应用.

## 4 结论

本文对 Er<sup>3+</sup>(0.5%)Ag(0.5%)铋化物发光玻璃的光谱参数进行了计算分析. 由材料测得的吸收光谱, 计算出 Er<sup>3+</sup>在 Er<sup>3+</sup>(0.5%)Ag(0.5%)铋化物发光玻璃中的振子强度参量, 再根据 J-O 理论计算出 Er<sup>3+</sup>的自发辐射速率、积分发射截面等光谱参量, 发现满足产生激光的通道较多, 其中可见光红、绿光波段的光谱参量较大, 产生激光的可能性较高. 由于贵金属等离子体的引入, 增大了跃迁过程中的可利用光子浓度, 当 Ag 掺杂在基质中时, 对稀土离子 Er<sup>3+</sup>的跃迁有增强的作用, 稀土离子 Er<sup>3+</sup>在激发态之间的跃迁更加活跃, 产生激光的可能性更高, 使 Er<sup>3+</sup>离子的发光在激光材料、通信等领域可以得到更加充分的应用.

表 3  $\text{Er}^{3+}$  激发态间跃迁振子强度、自发辐射速率、能级寿命、荧光分支比和积分发射截面的计算结果

跃迁	波数 $\sigma/\text{cm}^{-1}$	$f_{JJ',\text{ed}}/10^{-6}$	$f_{JJ',\text{md}}/10^{-6}$	$A_{JJ'}/\text{s}^{-1}$	$\sum A_{JJ'}/\text{s}^{-1}$	$\tau_j/\text{ms}$	$\beta$	$\Sigma_{JJ'}/10^{-18}$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	6 495	2.985	0.725	437.281	437.281	2.287	1.000	3.273
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	3 634	1.748	0.527	83.953	565.005	1.770	0.149	2.007
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	10 129	1.678	0	481.052			0.851	1.481
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	2 251	0.237	0.213	6.365	721.507	1.386	0.009	0.397
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	5 885	1.585	0	153.373			0.213	1.398
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	12 380	1.312	0	561.769			0.779	1.157
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	2 858	0.682	0.264	21.598	5861.57	0.171	0.004	0.835
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	5 109	3.113	0.194	241.167			0.041	2.917
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	8 743	1.332	0	284.452			0.049	1.175
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	15 238	8.190	0	5 314.352			0.907	7.227
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3 128	0.067	0	1.820	5 390.94	0.185	$\sim 0$	0.059
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	5 986	2.169	0	217.234			0.040	1.914
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	8 237	0.651	0	123.510			0.023	0.575
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	11 871	3.759	0	1 480.474			0.275	3.317
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	18 366	3.785	0	3 567.906			0.662	3.340
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	754	0.084	0	0.134	27 783.2	0.036	$\sim 0$	0.074
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	3 882	2.335	$\sim 0$	45.810			0.002	0.960
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	6 740	2.871	$\sim 0$	162.203			0.006	1.127
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	8 991	1.270	0.079	304.667			0.011	1.190
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	12 625	1.081	0.309	619.474			0.022	1.227
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	19 120	26.086	0	26 650.944			0.959	23.019
$^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	1378	0.676	0	3.589	13 447.1	0.074	$\sim 0$	0.597
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	2 131	0.010	0	0.121			$\sim 0$	0.008
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	5 260	0.331	0.357	53.246			0.004	0.608
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	8 118	2.541	0.141	493.940			0.037	2.367
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	10 369	3.057	0	918.498			0.068	2.697
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	14 003	3.865	0	2 118.235			0.158	3.411
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	20 498	8.397	0	9 859.486			0.733	7.409

## 5 参考文献

- [1] ASHUR SAID MAHRAZ Z, SAHAR M R, GHOSHAL S K, et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  ions in boro-tellurite glasses[J]. Materials Letters, 2013, 112: 136
- [2] GAO Y, NIE Q H, XU T F, et al. Thermal stability, Judd-Ofelt theory analysis and spectroscopic properties of a new  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germano-tellurite glass[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(13/14): 2822
- [3] QI J N, XU T F, WU Y, et al. Ag nanoparticles enhanced near-IR emission from  $\text{Er}^{3+}$  ions doped glasses[J]. Optical Materials, 2013, 35(12): 2502
- [4] WANG Q R, ZHANG J, SANG X, et al. Enhanced luminescence and prolonged lifetime of Eu-PMMA films based on  $\text{Au}@\text{SiO}_2$  plasmonic hetero-nanorods[J]. Journal of Luminescence, 2018, 204: 284
- [5] WYBOURNE B G. Spectroscopic properties of rare earths[M]. New York: Interscience Publishers, 1965
- [6] 康洞国, 陈晓波, 李蕊, 等.  $\text{Pr}^{3+}$  离子在氟化物玻璃中的光跃迁的计算与分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(1): 1
- [7] 张思远. 稀土离子的光谱学: 光谱性质和光谱理论[M]. 北京: 科学出版社, 2008
- [8] WEBER M J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ [J]. Physical Review, 1967, 157(2): 262
- [9] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. Physical Review, 1962, 127(3): 750

- [10] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1962, 37(3): 511
- [11] CARNALL W T, FIELDS P R, WYBOURNE B G. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution: I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$ [J]. The Journal of Chemical Physics, 1965, 42(11): 3797
- [12] 陈晓波, 陈鸾, 赵承易, 等. 氟氧化物氟化物五磷酸盐玻璃中 $\text{Er}^{3+}$ 的直接上转换增敏发光的比较[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(1): 1
- [13] KAMINSKII A A, PETROSYAN A G, DENISENKO G A, et al. Spectroscopic properties and 3  $\mu\text{m}$  stimulated emission of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the  $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Er}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  garnet crystal systems[J]. Physica Status Solidi (a), 1982, 71(2): 291
- [14] CAPOBIANCO J A, KABRO P, ERMENEUX F S, et al. Optical spectroscopy, fluorescence dynamics and crystal-field analysis of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{YVO}_4$ [J]. Chemical Physics, 1997, 214(2/3): 329
- [15] 何琛娟, 陈鸾, 孟超, 等.  $\text{Er}^{3+}$ 在氟氧化物玻璃陶瓷中的光谱性质[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(4): 529
- [16] CHEN Y J, HUANG Y D, HUANG M L, et al. Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  ions in bismuth borate glasses[J]. Optical Materials, 2004, 25(3): 271

## J-O spectral parameters of $\text{Er}^{3+}$ ions in bismuth compound luminescent glass

LONG Jiangmi<sup>1)</sup> CHEN Xiaobo<sup>1)†</sup> ZHAO Guoying<sup>2)</sup> WU Zhenglong<sup>1)</sup> MENG Shaohua<sup>2)</sup>  
MA Yu<sup>2)</sup> GUO Jinghua<sup>1)</sup> YOU Jiajia<sup>1)</sup> LIU Yuan<sup>1)</sup> LI Song<sup>1)</sup>  
HUANG Jianhua<sup>1)</sup> WANG Kezhi<sup>3)</sup>

(1)Department of Physics, Beijing Normal University and Beijing Key Laboratory of Applied Optics, 100875, Beijing, China;

2)School of Materials Science and Technology, Shanghai Institute of Technology, 200235, Shanghai, China;

3)College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

**Abstract** Noble metal plasma can enhance luminescence of rare earth ion emitting crystal materials. In the present work, the absorption spectra of  $\text{Er}^{3+}$  (0.5%)  $\text{Ag}$  (0.5%) bismuth compound luminescent glass in matrix 60  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -20 $\text{SiO}_2$ -20 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  were measured. Spectral parameters (intensity, spontaneous emission rate, integral emission cross section and fluorescence branching ratio) of  $\text{Er}^{3+}$  in this matrix were analyzed based on J-O theory. Oscillator strength and three parameter  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) fitting were used to calculate  $\text{Er}^{3+}$  integral emission cross section and fluorescence branch ratio, which were found to be quite large. These data suggest that  $\text{Er}^{3+}$  ions in matrix used in the present work emit strong luminescence.

**Keywords** bismuth compound luminescent glass; J-O theory; plasma enhancement; absorption spectrum

【责任编辑: 武佳】