

文章编号: 0258-7025(2008)04-0601-04

# 利用窄得-奥菲特理论研究 Tm:Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 晶体的光谱特性

姚宝权<sup>1</sup> 郑亮亮<sup>1</sup> 赵广军<sup>2</sup> 宗艳花<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学可调谐激光技术国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001  
<sup>2</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所激光与光电子功能材料研究中心, 上海 201800)

**摘要** 采用丘克拉斯基(Czochralski)技术生长了掺铥硅酸镧(Tm:Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Tm:LSO)晶体;测量了 LSO 晶体在室温下的非偏振吸收光谱和非偏振荧光光谱;利用窄得-奥菲特(Judd-Ofelt)理论计算了 Tm:LSO 晶体的窄得-奥菲特强度参数、振子强度、自发辐射概率、辐射寿命、积分吸收截面和积分发射截面。Tm:LSO 晶体的强度参数为  $\Omega_2 = 9.1355 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 8.4103 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.5908 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; Tm:LSO 晶体在 1.9  $\mu\text{m}$  附近有明显的发射峰 ( $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  跃迁), 相应的辐射寿命为 2.03 ms, 积分发射截面为  $5.81 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ , 半峰全宽(FWHM)为 250 nm。用 Tm:LSO 晶体在 77 K 温度下实现了激光运转。利用 792 nm 的激光二极管(LD)作为抽运源, 获得中心波长为 1960 nm 的激光输出, 抽运阈值为 2.13 kW/cm<sup>2</sup>。

**关键词** 激光器; 固体激光器; 激光材料; 窄得-奥菲特理论; 铥离子; 斯塔克能级

**中图分类号** O 734; TN 244; TN 248.1 **文献标识码** A

## Judd-Ofelt Analysis of Spectroscopic Properties of Tm<sup>3+</sup> Doped Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Crystals

Yao Baoquan<sup>1</sup> Zheng Liangliang<sup>1</sup> Zhao Guangjun<sup>2</sup> Zong Yanhua<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> National Key Laboratory of Tunable Laser Technology,  
Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China  
<sup>2</sup> R&D Center for Laser and Opto-Electronic Materials, Shanghai Institute of Optics and  
Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** A new silicate laser crystal, Tm:Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (Tm:LSO) crystal, has been obtained by the Czochralski technology. Absorption spectra and fluorescence (un-polarized) spectra of Tm:LSO have been measured at room temperature. Parameters such as Judd-Ofelt intensive parameters, oscillator strength, spontaneous radiation rate, fluorescence lifetime, integrated absorption cross-section, integrated emission cross-section were calculated by Judd-Ofelt theory. Intensive parameters were calculated to be  $\Omega_2 = 9.1355 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 8.4103 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.5908 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Some main emission peaks exist around 1.9  $\mu\text{m}$ , corresponding to  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  transition. Fluorescence lifetime and integrated emission cross-section, corresponding to  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  transition, were calculated to be 2.03 ms and  $5.81 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ , respectively. Laser actions have been obtained by use of Tm:LSO crystal at the temperature of 77 K. The central laser wavelength of 1960 nm and pumping threshold of 2.13 kW/cm<sup>2</sup> were obtained.

**Key words** lasers; solid-state lasers; laser material; Judd-Ofelt theory; Tm ions; Stark energy level

### 1 引言

2  $\mu\text{m}$  波长处于水的强吸收带、人眼安全区和大气弱吸收带, 可以广泛应用于空间遥感(如多普勒

风速监测雷达和大气水分差分吸收雷达)、医疗(如关节镜检查、碎石术、骨科和血管成形术)、光谱学和基础研究等领域, 也可以作为光学参量振荡(OPO)

收稿日期: 2007-08-16; 收到修改稿日期: 2007-11-01

作者简介: 姚宝权(1970—), 男, 辽宁人, 副研究员, 博士, 主要从事固体激光器及非线性频率转换技术的研究。

E-mail: yaobq08@126.com

和光学参量放大(OPA)的抽运源,实现更长波段的中红外输出<sup>[1]</sup>。

$\text{Tm}^{3+}$ 可以掺杂在多种基质中实现 $2\ \mu\text{m}$ 波长激光输出<sup>[2~10]</sup>。掺铥硅酸镧  $\text{Tm}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO)晶体属于稀土正硅酸盐类单斜晶系,空间群为 $C2/c(C_{2h}^6)$ ,密度为 $7.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,熔点为 $2100\ ^\circ\text{C}$ 左右,晶格常数为 $a = 1.2368(4)\ \text{nm}$ , $b = 0.6632(0)\ \text{nm}$ , $c = 1.0255(9)\ \text{nm}$ , $\beta = 102.50(6)^\circ$ 。LSO晶体具有较大的热导率( $k = 5.3\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ),能有效冷却晶体,降低热效应对输出功率的影响。本文测量了常温下 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 的非偏振吸收光谱和非偏振荧光光谱;利用窄得-奥菲特(Judd-Ofelt)<sup>[11]</sup>理论计算了晶体的强度参数以及一些能级的极化振子强度、自发辐射跃迁概率、辐射寿命、积分吸收截面和积分发射截面等参数;并在 $77\ \text{K}$ 温度下实现了激光输出。

## 2 光谱参数的计算和讨论

$\text{Tm}:\text{LSO}$ 由中国科学院上海光学精密机械研究所采用提拉法生长。 $\text{Tm}$ 离子的原子数分数为 $4\%$ ,样品折射率为 $1.82$ ,尺寸为 $3\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$ 。室温下测得 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 的非偏振吸收光谱和非偏振荧光光谱分别如图1(a),(b)所示。

三价自由稀土离子的 $4f^N$ 组态的电子波函数具有相同的宇称,没有电偶极辐射和吸收。当三价稀土离子掺入晶体后,稀土离子发光主要是电偶极跃迁,磁偶极跃迁对谱线强度贡献不大,与电场相比要弱近一个数量级,所以计算时将其忽略,只考虑电偶极情况。

吸收跃迁的振子强度为<sup>[12]</sup>

$$f_{\text{exp}} = \frac{1}{N} \frac{m_e c}{\pi e^2} \int k(\nu) d\nu, \quad (1)$$

式中 $m_e$ , $e$ 分别为电子的质量和电荷, $c$ 为光速, $N$ 为单位体积内的激活离子数, $k(\nu)$ 为晶体对频率为 $\nu$ 的光的吸收系数,将(1)式按波长 $\lambda$ 写出,可得

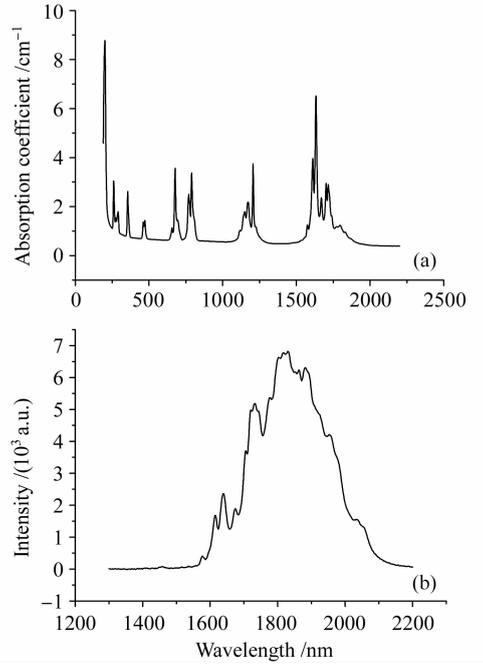


图1 室温下 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 晶体的非偏振吸收光谱(a)和荧光光谱(b)

Fig. 1 Room-temperature absorption (unpolarized) spectra (a) and fluorescence (unpolarized) spectra (b) of  $4\%$   $\text{Tm}:\text{LSO}$

$$f_{\text{exp}} = \frac{1}{N} \frac{m_e c^2}{\pi e^2} \int k(\lambda) / \lambda^2 d\lambda, \quad (2)$$

厚度为 $L$ 的测试样品,光密度 $O$ 与吸收截面 $\sigma_{\text{abs}}$ 之间的关系为

$$\sigma_{\text{abs}} = 2.303 \times (L \times N)^{-1} \times O, \quad (3)$$

利用(2),(3)式和图1的吸收光谱,求出 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 晶体各吸收跃迁的振子强度 $f_{\text{exp}}$ 和吸收截面 $\sigma_{\text{abs}}$ ,结果列于表1。

根据窄得-奥菲特理论, $\text{Tm}^{3+}$ 电子组态的 $SLJ$ 能级向 $S'L'J'$ 能级发生电偶极矩跃迁的谱线强度 $S_{JJ'}$ 可表示为

$$S_{JJ'} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^N(SL)J | U^{(t)} | \langle 4f^N(S'L')J' \rangle|^2, \quad (4)$$

表1 主要吸收峰相应于 $\text{Tm}^{3+}$ 基态 $^3H_6$ 的能级跃迁

Table 1 Main absorption peaks corresponding to the transitions of  $\text{Tm}^{3+}$  ions from the  $^3H_6$  ground state

Excited state	Wavelength range /nm	Peak wavelength /nm	$\sigma_{\text{abs}} / (10^{-20}\ \text{cm}^2)$	$f_{\text{exp}} / 10^{-6}$
$^3P_2$	250~268	260	1.51	14.4178
$^3P_0$	280~304	290	0.88	9.7427
$^1D_2$	340~374	356	1.29	10.2149
$^3F_3$	664~690	678	1.76	3.3166
$^3H_4$	782~838	790	1.68	4.0543
$^3H_5$	1192~1218	1206	1.85	2.4210
$^3F_4$	1710~1722	1716	1.44	3.0090

式中  $\Omega_i (i = 2, 4, 6)$  为唯像强度参数, 取决于基质材料的配位特性,  $J$  和  $J'$  为跃迁初态和末态的总角动量,  $|\langle 4f^N(SL)J \rangle |U^{(i)}| \langle 4f^N(S'L')J' \rangle|$  为约化矩阵元, 只与掺杂离子有关, 基本不随基质的变化而变化。Tm<sup>3+</sup> 的约化矩阵元可由文献[13,14]查得。

考虑电偶极跃迁下的理论振子强度  $f_e$  可表示为

$$f_e = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\bar{\lambda} (2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}, \quad (5)$$

式中  $n$  为晶体的折射率,  $h$  为普朗克常数,  $\bar{\lambda}$  为跃迁平均波长。

利用(2)~(5)式和图 1(a), 可以得到 Tm:LSO 的晶场唯像强度参数  $\Omega_i$  为  $\Omega_2 = 9.1355 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,

表 2 掺 Tm<sup>3+</sup> 离子不同晶体的唯像强度参数和光谱质量因子

Table 2 Intensive parameters and spectral factor of merit of different Tm-doped crystals

Crystal	$\Omega_2 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / \Omega_6$
YLF	1.67	1.93	1.10	1.75
YAG	0.70	1.20	0.50	2.40
YAP	1.46	2.07	0.32	6.47
GdVO <sub>4</sub>	8.16	2.45	0.98	2.50
LSO	9.14	8.41	1.59	5.29

时, 自发跃迁概率  $A_{JJ'}$ 、谱线强度  $S_{JJ'}$  以及辐射寿命  $\tau$  的关系为

$$A_{JJ'}[(S', L')J'; (S, L)J] = \frac{64\pi^4 e^2}{4h\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9(2J'+1)} S_{JJ'}, \quad (6)$$

$$\tau = 1/A_{JJ'}, \quad (7)$$

积分发射截面为

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi c n^2} A_{JJ'}, \quad (8)$$

利用(6)~(8)式, 可以计算出晶体中 Tm<sup>3+</sup> 的自发辐射跃迁概率、积分发射截面和辐射寿命等参数, 结果列于表 3。

表 3 LSO 晶体的自发辐射跃迁概率、辐射寿命和积分发射截面

Table 3 Spontaneous radiation rate, radiative lifetime and integrated emission cross-section of Tm:LSO crystal

Transitions	$\lambda / \text{nm}$	$A_{\text{cal}} / \text{s}^{-1}$	$\tau / \mu\text{s}$	$\sigma_{\text{em}} / (10^{-18} \text{ cm}^2)$
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	260	47124	21	12.76
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	290	25596	39	8.63
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	356	17808	56	9.04
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	678	1594	627	2.94
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	790	1435	697	3.59
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	1206	368	2720	2.14
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	1716	225	2030	5.81

从图 1(a) 可以看出, Tm<sup>3+</sup> 的吸收光谱在 472 nm, 790 nm 和 1716 nm 附近出现小分叉, 这是跃

$\Omega_4 = 8.4103 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.5908 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

如表 2<sup>[13~16]</sup> 所示, 与其他掺 Tm<sup>3+</sup> 离子晶体相比, Tm:LSO 晶体有较大的唯像强度参数。一般来说, 唯像强度参数  $\Omega_2$  反映了基质配位场的对称性和有序性,  $\Omega_2$  越大, 基质的共价性越强; 反之, 离子性越强。光谱质量因子  $\Omega_4/\Omega_6$  的比值代表了奇晶场项的大小及跃迁分支比, 比值越大, 说明晶场的五次项相对于三次项越小。Tm:LSO 晶体的光谱质量因子小于 Tm:YAP 晶体, 但大于表 2 所列其他晶体。较大的  $\Omega_4/\Omega_6$  值预示着 Tm:LSO 晶体可能是产生有效激光行为的很有前途的材料。

当稀土离子中的电子从激发态  $J'$  跃迁到基态  $J$

迁终态斯塔克(Stark)能级劈裂造成的; 在 678 nm, 790 nm 和 1206 nm 附近有较强的吸收峰, 对应的吸收截面分别为  $1.76 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $1.68 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $1.85 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 该晶体较大的吸收截面有利于高效率抽运。

从图 1(b) 可以看出, Tm:LSO 晶体的非偏振荧光光谱覆盖了 1576~2090 nm, 半峰全宽(FWHM) 高达 250 nm, 在 1.9  $\mu\text{m}$  附近有明显的发射峰, 对应的积分发射截面为  $5.81 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ , 辐射寿命为 2.03 ms。与其他晶体相比, 对应于 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 能级跃迁, Tm:LSO 晶体具有较大的积分发射截面和较长的辐射寿命(见表 4<sup>[16~18]</sup>)。Tm<sup>3+</sup> 在 LSO 晶体强的晶场耦合作用下产生斯塔克能级劈裂。长辐射寿命和较大的积分发射截面有利于 Tm:LSO 在 2  $\mu\text{m}$  波长实现高效率激光输出。

表 4 掺 Tm<sup>3+</sup> 离子不同晶体对应于 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 能级跃迁的积分发射截面和辐射寿命

Table 4 Integrated emission cross-section and radiative lifetime corresponding to <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> transition of different Tm-doped crystals

Crystals	$\sigma_{\text{em}} / (10^{-18} \text{ cm}^2)$	$\tau / \text{ms}$
YAG	1.49	1.73
YAP	2.22	1.03
GdVO <sub>4</sub>	—	1.24
LSO	5.81	2.03

### 3 实 验

实验采用“L”形谐振腔,实验装置如图 2 所示。抽运源激光二极管(LD)为光纤耦合输出,光纤芯径为 $200\ \mu\text{m}$ ,数值孔径为0.22。激光二极管额定功率为25 W,中心波长为793.4 nm。与侧面抽运方式相比,端面抽运很容易实现抽运光和振荡激光模式的良好匹配。耦合镜 $L_1, L_2$ 的焦距分别为25 mm, 51 mm。 $M_1$ 和 $M_2$ 对抽运光高透,对 $1.94\ \mu\text{m}$ 激光高反。输出镜 $M_3$ 的曲率半径为200 mm,透过率为2.5%。 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 晶体端面尺寸为 $3\ \text{mm} \times 3\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$ , $\text{Tm}^{3+}$ 的原子数分数为4%。晶体装在紫铜热沉上,置于杜瓦瓶内用液氮制冷。腔长为70 mm左右。

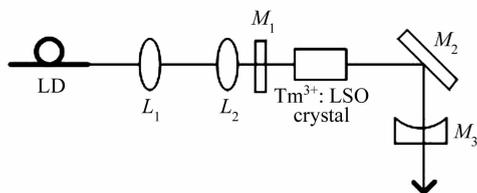


图2 激光二极管抽运 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 激光器示意图

Fig. 2 Configuration of LD pumped  $\text{Tm}:\text{LSO}$  laser

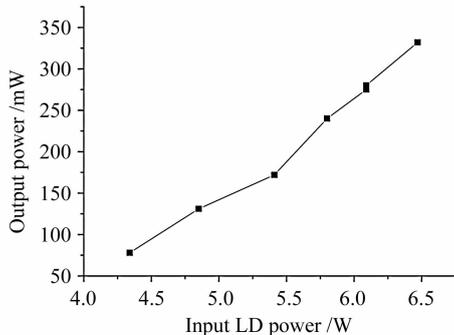


图3 输出功率与输入功率的关系

Fig. 3 Output power versus input power

当注入功率为6.47 W时,获得332 mW,中心波长为 $1.96\ \mu\text{m}$ 的激光输出,斜率效率为11.5%,抽运阈值为 $2.12\ \text{kW}/\text{cm}^2$ ,如图3所示。

### 4 结 论

通过测量和研究 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 的非偏振吸收光谱和非偏振荧光光谱发现,利用窄得-奥菲特理论拟合得出晶场唯像晶格参数,并且得到了表征激光输出性能积分发射截面、辐射寿命和极化振子强度等光谱参数; $\text{Tm}:\text{LSO}$ 晶体具有较宽的发射带,非常有利于 $2\ \mu\text{m}$ 波长可调谐激光输出; $\text{Tm}^{3+}$ 在 $\text{LSO}$ 晶体强的晶场耦合作用下产生斯塔克能级劈裂,同时

$^3F_4$ 能级具有较大的辐射寿命,使得 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 晶体可能在 $2\ \mu\text{m}$ 波长实现高效率激光输出。总之, $\text{Tm}:\text{LSO}$ 晶体具有较大的积分吸收截面和积分发射截面, $^3F_4$ 能级具有较长的辐射寿命,可能成为 $2\ \mu\text{m}$ 波长激光输出的新材料。

### 参 考 文 献

- Valenin Petrov, Junhai Liu, Miguel Galan *et al.*. Efficient diode-pumped cw  $\text{Tm}:\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  laser [C]. *SPIE*, 2006, **6216**:62160K
- B. T. McGuckin, R. T. Menzies, H. Hemmati. Efficient energy extraction from a diode-pumped Q-switched  $\text{Tm}, \text{Ho}:\text{YLiF}_4$  laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(23):2926~2928
- Jeffrey D. Kmetec, Tracy S. Kubo, Thomas J. Kane *et al.*. Laser performance of diode-pumped thulium-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Y}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , and  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals [J]. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(3):186~188
- Yufeng Li, Baoquan Yao, Yuezhu Wang *et al.*. High efficient diode-pumped  $\text{Tm}:\text{YAP}$  laser at room temperature [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(5):286~287
- I. F. Elder, M. J. P. Payne. Lasing in diode-pumped  $\text{Tm}:\text{YAP}$ ,  $\text{Tm}, \text{Ho}:\text{YAP}$  and  $\text{Tm}, \text{Ho}:\text{YLF}$  [J]. *Opt. Commun.*, 1998, **145**:329~339
- P. A. Budni, M. L. Lemons, J. R. Mosto *et al.*. High-power/high-brightness diode-pumped  $1.9\ \mu\text{m}$  thulium and resonantly pumped  $2.1\ \mu\text{m}$  holmium lasers [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2000, **6**(4):629~635
- Gianluca Galzerano, Francesco Cornacchia, Daniela Parisi *et al.*. Widely tunable  $1.94\text{-}\mu\text{m}$   $\text{Tm}:\text{BaY}_2\text{F}_8$  laser [J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(8):854~856
- J. J. Zayhowski, J. Harrison, C. Dill III *et al.*.  $\text{Tm}:\text{YVO}_4$  microchip laser [J]. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(3):435~437
- Chr. Wyss, W. Luthy, H. P. Weber *et al.*. Performance of a diode-pumped  $1.4\ \text{W}$   $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$  microchip laser at  $1.9\ \mu\text{m}$  [C]. 1998 *CLEO*, 1998, 11
- R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik *et al.*. Comparative optical study of thulium-doped  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$ , and  $\text{LuVO}_4$  single crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(3):035103
- G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3):511~520
- A. A. Kaminskii. *Laser Crystal: Their Physics and Properties* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1981, 19~20
- W. T. Carnail, P. R. Fields, B. G. Wybourn. 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]. *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**(11):3797~3806
- Brian M. Walsh, Norman P. Barnes, Baldassare Di Bartolo. Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{LiYF}_4$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(5):2772~2787
- Lu Yanling, Yang Yang, Wang Jun *et al.*. Spectral properties of  $\text{Tm}:\text{YAP}$  laser crystal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(7):968~972
- 陆燕玲, 杨 扬, 王 俊 等.  $\text{Tm}:\text{YAP}$  激光晶体光谱参数的计算 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(7):968~972
- Yanmin Yang, Baoquan Yao, Baojiu Chen *et al.*. Judd-Ofelt analysis of spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{GdVO}_4$  crystals [J]. *Opt. Mater.*, 2007, **29**(9):1159~1165
- John A. Caird, Larry G. Deshazer, John Nella. Characteristics of room-temperature  $2.3\text{-}\mu\text{m}$  laser emission from  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{YAG}$  and  $\text{YAlO}_3$  [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1975, **QE-11**(11):874~881
- M. J. Weber. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate [J]. *Phys. Rev. B*, 1973, **8**(1):54~64