

硼酸铝钕 $[\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4]$ 晶体的晶场 能级与发光特性*

黄艺东 罗遵度

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

提 要

本文利用晶场理论分析了 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 晶体的光谱特性和相应的能级结构。计算出该晶体的晶场参数, 并由此得到了在晶场作用下 ${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4I_{9/2}$ 三个谱项的所有斯塔克(Stark)子能级的本征波函数。利用所得的波函数和荧光分支比的实验值, 用 Judd-Ofelt 理论估算了 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的子能级间跃迁几率的相对值, 并讨论了相应的偏振特性, 较好地说明了激光和荧光实验的结果。

关键词: $\text{NdAl}(\text{BO}_3)_4$ 晶体, 晶场参数, 荧光发射。

一、引 言

$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 晶体(简称 NAB), 是一种七十年代中期开始出现和研究的新型的高 Nd^{3+} 离子浓度, 低阈值, 高增益的自激活激光晶体^[1~3]。通过生长技术的改进, 已得到可实用的晶体材料^[3], 并显示了其效率高, 输出线性偏振光, 光束发散角小及性能稳定等优点^[4]。

晶场理论在分析晶体中的稀土离子的能级结构和发光特性方面, 已被证明是一种行之有效的办法。本文将从晶场理论出发, 利用 NAB 的晶体结构^[1], 斯塔克子能级的分裂值^[2]和荧光分支比的实验值, 对该晶体的发光特性作更深入的研究, 以期进一步了解激光晶体中激活离子的点群对称, 能级结构与发光特性之间的相互关系。

二、晶场参数和斯塔克子能级波函数的计算

根据晶场理论, 在 NAB 晶体中, Nd^{3+} 离子的斯塔克子能级是由于离子所处晶场的作用而产生的。这里 Nd^{3+} 离子的哈密顿量包括两部分

$$H = H_F + H_C, \quad (1)$$

式中 H_F 为 Nd^{3+} 离子处于自由离子状态时的哈密顿量, H_C 为 Nd^{3+} 离子同晶体中其它离子相互作用的哈密顿量, 即晶场的哈密顿量。

在 NAB 晶体中, Nd^{3+} 所处的晶场是 D_3 点群对称^[1]。利用等效算符方法^[5, 6], 可以得到 H_C 的具体表达式为

$$H_C = A_{20}\langle r^2 \rangle \alpha_J O_2^0 + A_{40}\langle r^4 \rangle \beta_J O_4^0 + A_{60}\langle r^6 \rangle \nu_J O_6^0 + A_{66}\langle r^6 \rangle \nu_J O_6^6 + A_{43}^{(s)}\langle r^4 \rangle \beta_J O_4^3(s) + A_{63}^{(s)}\langle r^6 \rangle \nu_J O_6^3(s) + A_{33}\langle r^3 \rangle \sigma_J O_3^3 + A_{53}\langle r^5 \rangle \delta_J O_5^3, \quad (2)$$

式中 $\alpha_J, \beta_J, \nu_J, \sigma_J, \delta_J$ 为与 Nd^{3+} 的谱项有关的参数, 称为 Stevens 乘数因子^[5], O_i^n 为相应角动量算符的表达式, 一般将 $B_{nm} = A_{nm}\langle r^n \rangle$ 称为晶场参数。由于同一电子组态的波函数具有相同的宇称, 因而能对能级分裂和消除简并起作用的晶场哈密顿量为

$$H'_C = B_{20}\alpha_J O_2^0 + B_{40}\beta_J O_4^0 + B_{60}\nu_J O_6^0 + B_{66}\nu_J O_6^6 + B_{43}^{(s)}\beta_J O_4^3(s) + B_{63}^{(s)}\nu_J O_6^3(s). \quad (3)$$

在点电荷模型的基础上, 只计算 Nd^{3+} 的最近邻的六个 O^{2-} 配位离子的静电作用, 同时考虑到 Nd^{3+} 离子的外层的 $5s^2 4f^6$ 电子的屏蔽效应^[10], 由 NAB 晶体的结构常数^[1] 可粗略估算出晶场参数值如表 1 所列。将这些参数值作为初值, 由文献 [2] 给出的 ${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4I_{9/2}$ 的斯塔克子能级的实验数据, 采用最小二乘法进行拟合, 计算 NAB 晶体的晶场参数。计算过程中, Steven 因子取自文献 [11], 最后结果如表 2 所列。

Table 1 Estimated crystal-field parameters for NAB

$B_{20} = -416 \text{ cm}^{-1}$	$B_{40} = -1571 \text{ cm}^{-1}$	$B_{60} = 314 \text{ cm}^{-1}$
$B_{66} = 130 \text{ cm}^{-1}$	$B_{43} = 797 \text{ cm}^{-1}$	$B_{63} = 37 \text{ cm}^{-1}$

Table 2 Fitting crystal field parameters for NAB

$B_{20} = -231.3 \text{ cm}^{-1}$	$B_{40} = -153.4 \text{ cm}^{-1}$	$B_{60} = 15.6 \text{ cm}^{-1}$
$B_{66} = 25.3 \text{ cm}^{-1}$	$B_{43} = 560.9 \text{ cm}^{-1}$	$B_{63} = 197.0 \text{ cm}^{-1}$

表 1 与表 2 中的数据相比较, 可以发现点电荷模型的估算值即使考虑了屏蔽效应, 仍然偏大。从 NAB 晶体的结构进行分析, 作者认为是由于该晶体从总的来讲是以离子键结合的, 但 BO_3 基团内部却是以 π 键为主的共价键结合的。正是由于 BO_3 基团的这种价键特性, 才使得 O^{2-} 的有效电荷减少, 并使其对 Nd^{3+} 晶场分裂的共价效应, 重叠效应和交换效应大大减弱, 致使表 1 的晶场参数出现了上述偏差。

利用表 2 中的晶场参数, 可以得到有关的斯塔克子能级的波函数

$$\begin{aligned}
 & {}^4F_{3/2} \quad | \pm 1/2 \rangle \\
 & \quad \quad | \pm 3/2 \rangle \\
 & {}^4I_{11/2} \quad 0.1725 | \pm 3/2 \rangle + 0.9850 | \pm 9/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.2074 | \pm 7/2 \rangle + 0.8904 | \pm 1/2 \rangle - 0.4051 | \mp 11/2 \rangle + 0.0061 | \mp 5/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.1725 | \pm 9/2 \rangle + 0.9850 | \pm 3/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.0544 | \pm 7/2 \rangle + 0.3158 | \pm 1/2 \rangle + 0.6559 | \mp 11/2 \rangle + 0.6834 | \mp 5/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.0409 | \pm 7/2 \rangle + 0.2959 | \pm 1/2 \rangle + 0.6183 | \mp 11/2 \rangle + 0.7270 | \mp 5/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.9565 | \pm 7/2 \rangle + 0.2577 | \pm 1/2 \rangle + 0.0749 | \mp 11/2 \rangle + 0.1147 | \mp 5/2 \rangle \\
 & {}^4I_{9/2} \quad 0.2722 | \pm 3/2 \rangle + 0.9623 | \pm 9/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.9958 | \mp 1/2 \rangle + 0.0714 | \pm 5/2 \rangle - 0.0566 | \mp 7/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.9623 | \pm 3/2 \rangle + 0.2722 | \pm 9/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.0621 | \mp 1/2 \rangle + 0.0774 | \pm 5/2 \rangle - 0.9951 | \mp 7/2 \rangle \\
 & \quad \quad 0.0672 | \mp 1/2 \rangle + 0.9951 | \pm 5/2 \rangle + 0.0732 | \mp 7/2 \rangle
 \end{aligned}$$

上述本征函数按能级的高低次序排列, 简单地用 $|J_z\rangle$ 的线性组合表征, 并假定 $|J_z\rangle$ 本身已归一化, 而相应的 J, L, S 量子数由谱项 $^{2s+1}L_J$ 表征。可以发现, 上述所有的斯塔克能级均为双重简并, 符合 Kramers 定理。且不同的子能级的本征函数由不同的 $|J_z\rangle$ 分量起主要作用, 但有两个例外, 即 $^4I_{11/2}$ 的第二和第三个斯塔克子能级, 它们同时存在着两个起主要作用的分量 $|\pm 5/2\rangle$ 和 $|\pm 11/2\rangle$ 。这两个具有“混合”特征子能级是常用的激光发射的下能级^[3]。

三、发光特性的计算及其与实验的比较

现在, 对 NAB 晶体的发光特性进行初步的理论分析。简单地采用 Judd-Ofelt 理论^[7, 8], 即晶场展开式(2)式中的奇晶场项 $B_{33}\sigma_J O_3^3$ 和 $B_{53}\delta_J O_5^3$ 使具有相反宇称的电子组态混入 $4f^n$ 组态中。对于 NAB 晶体, 主要是 $4f^2 5d$ 组态混入 $4f^3$ 组态, 从而使 Nd³⁺ 离子的电偶极跃迁成为可能。设电偶极矩为 $P_\rho^{(1)}$, 写成张量形式

$$\left. \begin{aligned} P_\rho^{(1)} &= -e \sum_i r_i (O_\rho^{(1)})_i, \\ O_0^{(1)} &= \frac{z}{r}, \quad O_{\pm 1}^{(1)} = \frac{x \pm iy}{r}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中 i 为对所有电子的求和, $\rho=0$ 的分量产生的跃迁分别对应于 σ 偏振的吸收和发射, $\rho=\pm 1$ 产生 σ 偏振的吸收和发射, 本文中, $\rho=+1$ 和 $\rho=-1$ 两分量将耦合产生垂直于 O 轴的偏振光的吸收和发射。

假定 $nl^{N-1}l'$ 电子组态混入 nl^N 组态中而产生稀土离子的电偶极跃迁, 如果不考虑 J 混杂, 将中间耦合作用归到约化矩阵元 $\langle l^N \alpha S L J \| U^{(\lambda)} \| l^N \alpha' S L' J' \rangle$ 中去, 对于没有 J 混杂的态, 可以得到态 $\langle A |, |B \rangle$ 之间的非零矩阵元 $P_\rho^{(1)}$ 为^[9]

$$\left. \begin{aligned} \langle A | P_\rho^{(1)} | B \rangle &= -\rho \sum_{J_z, J'_z} a_{J_z} a_{J'_z} \sum_{\lambda, q, k} (-1)^{q+\rho} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & k \\ \rho & -(\rho+q) & q \end{pmatrix} B_{\lambda, k, q} \\ &\quad (-1)^{J-J_z} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -J_z & \rho+q & J'_z \end{pmatrix} \langle l^N \alpha S L J \| U^{(\lambda)} \| l^N \alpha' S L' J' \rangle, \\ B_{\lambda, k, q} &= B_{k, q} \begin{Bmatrix} l & l & \lambda \\ 1 & k & l' \end{Bmatrix} \langle l \| O^{(1)} \| l' \rangle \langle l' \| O^{(k)} \| l \rangle \frac{2}{E_{av}} \langle nl | r | n'l' \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中 $B_{k, q}$ 为奇晶场参数, E_{av} 为一个与电子组态和电偶极跃迁的始末态相关的能量参数。由于本文所关心的电偶极跃迁的能级差较 $4f^3$ 与 $4f^2 5d$ 组态之间的能量差小得多, 故计算中可将 E_{av} 作为两组态能量差的平均值来处理。电偶极矩跃迁的几率等于跃迁矩阵元的平方。

计算参数 $B_{\lambda k q}$

由 λ 所处的 6- j 符号的要求, 可知 $\lambda \geq |J - J'|$, 且对于 f 电子, λ 只能为小于 6 的偶数, 所以只要计算 $B_{433}, B_{453}, B_{653}$ 三项。同时, 对于 $4f^3$ 和 $4f^2 5d$ 电子组态混杂而产生的电偶极跃迁, 使(6)式中的 $l=3, l'=2$ 。利用关系式

$$\langle l \| O^{(k)} \| l' \rangle = (-1)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

可以得到

$$\left. \begin{aligned} B_{488} &= 0.4467(B_{33}/E_{av})\langle 4f|r|5d \rangle = 0.4467D_{33}, \\ B_{453} &= -0.0724(B_{53}/E_{av})\langle 4f|r|5d \rangle = -0.0724D_{53}, \\ B_{653} &= -0.4859(B_{53}/E_{av})\langle 4f|r|5d \rangle = -0.4859D_{53}, \\ D_{kq} &= (B_{kq}/E_{av})\langle 4f|r|5d \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

在(5)式中, 计入中间耦合的约化矩阵元, 可以得到^[12]

$$\left. \begin{aligned} \langle f^3 {}^4I_{9/2} \| U^{(4)} \| f^3 {}^4F_{3/2} \rangle &= -0.4779, \\ \langle f^3 {}^4I_{9/2} \| U^{(6)} \| f^3 {}^4F_{3/2} \rangle &= -0.2316, \\ \langle f^3 {}^4I_{11/2} \| U^{(4)} \| f^3 {}^4F_{3/2} \rangle &= 0.3769, \\ \langle f^3 {}^4I_{11/2} \| U^{(6)} \| f^3 {}^4F_{3/2} \rangle &= 0.6416. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

为了计算 ${}^4F_{3/2}$ 的子能级到 ${}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4I_{9/2}$ 的子能级的跃迁几率, 假定 ${}^4F_{3/2}$ 的子能级被平均占据, 利用(5)和(7)式, 首先求出 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 的子能级间的跃迁几率, 它们均含有参量 D_{kq} 。再利用自发辐射跃迁几率公式

$$\left. \begin{aligned} A(\alpha J, \alpha' J') &= \frac{64 \pi^4 \sigma^3 e^2}{3 h (2J'+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}, \\ S_{JJ'} &= \frac{1}{e^2} \sum_{\psi_J \psi_{J'}} \langle \psi_J | P_\rho^{(1)} | \psi_{J'} \rangle^2, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$S_{JJ'}$ 可由已求得的含 D_{kq} 的跃迁几率算出, σ 为相应跃迁的波数, n 为该波长下介质的折射率, 和荧光分支比公式

$$\beta(\alpha' J', \alpha J) = \frac{A(\alpha J, \alpha' J')}{\sum_{\alpha, J} A(\alpha J, \alpha' J')}. \quad (10)$$

由表3所列的实验数据, 可得到含有参数 D_{kq} 和 ${}^4F_{3/2}$ 的总辐射跃迁几率 $A = \sum_{\alpha, J} A(\alpha J, \alpha' J')$ 的, 分别对应于跃迁 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 的关系式。由此通过计算得到

$$\left. \begin{aligned} D_{33} &= 0.849 \times 10^6 \sqrt{A}, \\ D_{53} &= 1.149 \times 10^6 \sqrt{A}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

代入已求出的跃迁几率表达式中, 可得到 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 的诸子能级间自发辐射跃迁几率的相对值。

Table 3 Spectroscopic experimental results for NAB crystal

	n	σ	β
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1.70977	$9.35 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	53.5%
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	1.71201	$11.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	34.7%

最后, 将与激光发射密切相关的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的自发辐射跃迁几率相对值的计算结果列于表4和表5中。上述两表中, $\perp O$ 和 $\parallel O$ 分别表示辐射光的偏振垂直和平行于晶体的 O 轴。带“*”号的空缺处, 计算值与实验值偏离较大。

将上述计算结果与实验结果作一比较。由于在计算过程中, 已假定始态是平均占据的, 故这里只作同一始态到同一谱项的不同子能级跃迁特性的分析。由表4可以发现, 对垂直于 O 轴的线偏振光, 在波长为 $1.0638 \mu\text{m}$ 和 $1.0660 \mu\text{m}$ 处跃迁几率最大, 这正是NAB晶

Table 4 Calculated relative values of transition probability for ${}^4F_{3/2}(1) \rightarrow {}^4I_{11/2}$ sublevels in NAB crystals

${}^4I_{11/2}$	波 长 (μm) wavelength	$\perp C$	$\parallel C$
1	1.0602	*	*
2	1.0638	9.85	0
3	1.0660	8.83	0
4	1.0670	*	*
5	1.0794	4.21	0
6	1.0821	*	*

Table 5 Calculated relative values of transition probability for ${}^6F_{3/2}(2) \rightarrow {}^4I_{11/2}$ sublevels in NAB crystals

${}^4I_{11/2}$	波 长 (μm) wavelength	$\perp C$	$\parallel C$
1	1.0547	*	*
2	1.0563	1.10	0.019
3	1.0584	0.91	0.041
4	1.0594	0.97	0
5	1.0717	0.14	0.87
6	1.0743	*	*

体出射激光的波长^[2]。且 1.0638 μm 处的跃迁几率较 1.0660 μm 处的大些, 所以 NAB 晶体的激光发射波长一般为 1.0638 μm ^[3,4]。从表 4 还可发现, 在这两个波长处, 平行于 C 轴的偏振光的跃迁几率为零。这很好地说明了 NAB 晶体的出射激光的偏振度为 100% 的原因^[3]。

将表 4、表 5 现有的计算值与荧光发射谱^[2]相比较, 可以发现它们与实验结果基本相符。

四、讨 论

本文以晶格场理论为基础, 从 NAB 晶体中激活离子 Nd^{3+} 的能级结构出发, 求得其有关谱项的斯塔克子能级的波函数。在此基础上, 利用该晶体荧光分支比的实验值估算了激发态至各斯塔克能级跃迁的相对强度和各个跃迁的偏振特性。这种方法虽然比较简单, 但它能说明主要的实验现象。个别计算值与实验值偏离较大, 其原因:

(1) 计算 $B_{\lambda k q}$ 时只利用了部分实验数据(表 3 的荧光分支比), 事实上为了使跃迁强度的计算更好地符合实验值, 应采用比待定参数 $B_{\lambda k q}$ 多的实验数据, 利用最小二乘法进行拟合, 这样做当然麻烦得多。

(2) 从 Newman 等人^[13]和 Reid 等人^[14]的工作可以看到, 采用 Judd-Ofelt-Axe 的参数 $B_{\lambda k q}(\lambda = k \pm 1)$ 计算稀土离子偶极跃迁强度, 只有在稀土离子——配位体联结上的化学环境满足 $O_{\infty v}$ 对称(即圆柱对称)的情况下是正确的。若上述条件不满足, 除了这些强度参数

外,还必须增加由于配位体的各向异性引入的附加参数。与其它激光晶体相比,NAB晶体在这方面有其特殊性,它的 Nd^{3+} 离子的配位体 BO_3 基团是一个以共轭 π 键为主的平面环。 BO_3 基团的平面骨架和 π 电子的特殊分布使 Nd^{3+} 最近邻的六个配位体中,起码有四个(即除正上方和正下方两个外)配位体与 Nd^{3+} 的联结与 $O_{\infty h}$ 对称性有相当大的偏离。

由此可以看出,要准确地计算 NAB 各能级间偶极跃迁的强度,需要采用比 B_{433} , B_{453} , B_{653} 多得多的强度参数,而其计算量又比上述三个参数的最小二乘法拟合大得多。像本文所采用的简捷的计算固然有其局限,但从总的来看,理论计算仍在一定程度上说明了实验的结果,特别是激光实验的结果和发射光的偏振特性。这也说明了所采用的方法和其它许多近似的光谱计算方法一样有其实用性。当然,这种方法仍有待于进一步发展和完善,使之成为一种简捷的评价激光晶体发光性能的方法。

参 考 文 献

- [1] H. Y. P. Hong *et al.*; *Mat. Res. Bull.*, 1974, **9**, No. 12 (Dec), 1661~1665.
- [2] G. Winzer *et al.*; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1978, **QE-14**, No. 11 (Nov), 840~843.
- [3] Luo Zundu *et al.*; *Chinese Phys. Lett.*, 1986, **3**, No. 12 (Dec), 541~544.
- [4] 黄奕川等;《中国激光》,1987, **14**, No. 9 (Sep), 524~528.
- [5] 虞家祺;《发光与显示》,1985, **6**, No. 1 (Sep), 68~78.
- [6] H. A. Buckmaster *et al.*; *Phys. Stat. Sol.*, 1972, **A13**, No. 1 (Sep), 9~50.
- [7] B. R. Judd; *Phys. Rev.*, 1962, **127**, No. 3 (Aug), 750~765.
- [8] G. R. Ofelt; *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, No. 3 (Aug), 511~520.
- [9] 虞家祺;《发光与显示》,1984, **5**, No. 4 (Dec), 87~95.
- [10] J. A. Mroczkowski *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, No. 11 (Jun), 5046~5053.
- [11] G. H. Dieke; *Spectra Z Energy Level of Rare Earth Ions*, (John Wiley & Sons, New York, 1968), 88~88.
- [12] B. G. Wybourne; *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, No. 1 (Jan), 279~281.
- [13] D. J. Newman *et al.*; *J. Phys. (C): Solid State Phys.*, 1975, **8**, No. 1 (Jan), 37~44.
- [14] M. F. Reid *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, No. 12 (Dec), 5735~5742

Crystal-field energy levels and fluorescent characteristic of crystal $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$

HUANG YIDONG AND LUE ZUNDU

(*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002*)

(Received 28 May 1990; revised 5 November 1990)

Abstract

Spectral characteristics and energy structure of crystal $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ have been analyzed by the crystal-field theory to calculate its crystal-field parameters. By using these parameters, the stark sub-level wave-functions of ${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{11/2}$ and ${}^4I_{9/2}$ manifolds have been obtained. Based on Judd-Ofelt theory, the relative transition probabilities of ${}^4F_{3/2}$ to ${}^4I_{11/2}$ manifolds have been calculated approximately by means of experimental data of fluorescent branching ratio, and the polarization of these transitions is discussed. In this way, the experimental results of fluorescence and laser emission can be well explained.

Key words: $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal, crystal-field parameter, fluorescent emission.