

YAlO₃:Nd³⁺ 的子能级 R_1 和 R_2 的热移位*

徐益荪 马东平
(四川工业学院)

宋增福 李大芬 顾英俊
(北京大学物理系)

1985年3月29日收到

提 要

实验测定了 YAlO₃:Nd³⁺ 的子能级 R_1 , R_2 的热移位值. 研究了单声子项中积分主值的行为, 并计入光频支项对子能级热移位的贡献. 用包含 Raman 项、单声子项、光频支项的公式拟合计算子能级 R_1 , R_2 的热移位. 拟合计算值与实验值符合得很好.

一、引 言

晶体中 3d 离子和 4f 离子的锐谱线随温度变化发生移位, 这种热移位与激光输出频率的稳定性、输出频率转换、温度可调谐激光器等密切相关, 引起人们的极大兴趣. 1963 年, McCumber 和 Sturge 基于 Debye 模型只考虑声频支贡献, 忽略光频支的作用, 首次提出计算能级热移位公式^[1], 并仅用 Raman 项拟合红宝石的 R_1 线的热移位. Yen (严懋勋) 等^[2,3]试图从求出有效声子密度曲线, 用以改进 Debye 模型, 对能级热移位进行解释. 稍后 Kushida^[4] 测量了 YAG:Nd³⁺ 和 FAP:Nd³⁺ 的多条能级的热移位实验值. 更正文献中公式的印刷错误; 讨论了单声子直接过程项 (以下简称单声子项) 所具有的比较复杂的作用, 并指出由于单声子项的作用, 使两个较近能级 (即 $|E_i - E_j| < kT_D$) 在高温有相互吸引作用, 在低温有排斥作用, 而定量拟合仍只用 Raman 项. 此后的文献中一般也仅用 Raman 项拟合实验^[5]. Perlin, Kaminskii 等人^[6,7]曾强调单声子项的作用. 本文研究指出, 单声子项的作用确是重要的, 当讨论诸如子能级 R_1 , R_2 的间距时, 其作用更突出. 考虑晶体电子-声子的相互作用, Debye 模型过于简化, 完全不考虑光频支是很不合理的. 为了计入光频支的作用, Kaminskii 等人采用有效声子密度近似计算能级热移位, 作了新的探索, 然而他们作了一系列近似, 其定量计算值与实验值比较, 结果并不好. 为了有效地计入光频支的贡献, 本文导出了光频支声子模对热移位贡献的项, 用它和声频支的 Raman 项、单声子项一起决定能级的热移位. 从液氮低温到高温 (650K) 的较大温度区间内测量了 YAlO₃:Nd³⁺ 的子能级 R_1 和 R_2 的热移位, 并研究单声子项中积分主值的行为, 引入

* 中国科学院科学基金资助的课题.

光频支的贡献,用包含 Raman 项、单声子项、光频支项的公式作拟合计算.

二、实验装置及测量结果

测量 $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 吸收谱线 R_1 和 R_2 热移位的实验装置如图 1 所示. 在图 1 中,单

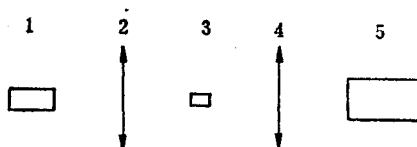


图 1 实验装置

1 为卤钨灯; 2 为聚光镜; 3 为样品; 4 为聚光镜; 5 为单色仪

色仪的输出信号由记录系统记录. 把单晶体放置于液氮光学杜瓦瓶中,可记录 10K 下的吸收谱;把晶体放置于液氮杜瓦瓶中,记录从 90—290K 下的吸收谱;放置于恒温炉中,记录 290—650K 下的光谱. 从我们和文献的测量结果看,低温区的移位不明显;近液氮区,谱线几乎不移动,因此可以 $T = 10\text{K}$ 的能级作为 $E(0)$. 实验测量结果列于表 1. 描点作图于图 2. 由实验曲线上每隔 50K 取点进行拟合计算.

表 1 $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 的 R 能级实验值 $E(\text{cm}^{-1})$

$T(\text{K})$	$\lambda_{R_1}(\text{\AA})$	$E_{R_1}(\text{cm}^{-1})$	$T(\text{K})$	$\lambda_{R_2}(\text{\AA})$	$E_{R_2}(\text{cm}^{-1})$
10	8756.8	11419.7	10	8659.1	11548.5
90	8757.8	11418.4	90	8660.7	11546.4
128	8757.1	11419.3	127	8659.8	11547.6
146	8756.8	11419.7	144	8660.5	11546.7
231	8757.2	11419.2	233	8661.1	11545.9
263	8757.1	11419.3	263	8662.8	11543.6
308	8758.0	11418.1	308	8664.9	11540.8
350	8759.0	11416.8	350	8666.0	11539.3
390	8759.8	11415.8	390	8667.0	11538.0
424	8760.1	11415.4	424	8668.1	11536.6
474	8762.3	11412.5	490	8670.3	11533.6
534	8763.0	11411.6	534	8673.5	11529.4
599	8764.0	11410.3	599	8676.8	11525.0
620	8765.5	11408.4	620	8672.9	11523.5
654	8766.6	11406.9	654	8681.1	11519.3
679	8767.5	11405.8			

1) 折算后多保留一位有效数字.

三、能级热移位公式

晶体中杂质离子的局域电子态与晶格振动间存在相互作用,对所谓硬晶体 (Debye 温度较高,热膨胀系数小),能级热移位主要由杂质离子与晶格振动相互作用所决定. 引入离子-晶格振动相互作用哈密顿量^[8,9]

$$H_{cv} = i \sum_q V_q \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} (b_q - b_q^\dagger) - \sum_{qq'} V_{qq'} \frac{\hbar}{2M} \frac{1}{\sqrt{\omega_q \omega_{q'}}} (b_q - b_q^\dagger)(b_{q'} - b_{q'}^\dagger). \quad (1)$$

(1)式中的求和包括声频支和光频支声子模, V_q 和 $V_{qq'}$ 为耦合系数, $b_q^\dagger$ 和 b_q 为声子产

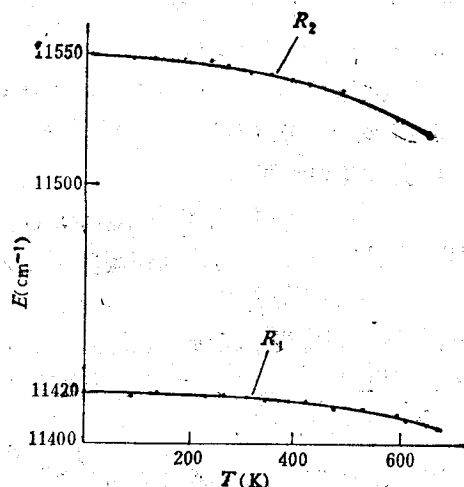


图2 子能级 R_1 和 R_2 的热移位 “●”为实验测量值;实线为理论曲线

生算符和湮灭算符;其余符号按常义。

若以 $V_1 \frac{\omega_q}{v}$ 代替 V_q , $V_2 \frac{\omega_q \omega_{q'}}{v^2}$ 代替 $V_{qq'}$ (v 是该晶体的平均声速), 对声子谱分布采用 Debye 模型, 即只考虑声频支贡献, 忽略与温度无关的零场贡献, 按 $|E_i - E_j| \gg \hbar\omega_D$ 和 $|E_i - E_j| \lesssim \hbar\omega_D$ 两种情况简化处理, 可得^[9]

$$\begin{aligned} \delta E_{ip} &= E_{ip}(T) - E_{ip}(0) = -\alpha_i \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)} \\ &+ \sum_{j < i} |\beta_{ij}| \left(\frac{T}{T_{ij}} \right)^2 \mathcal{J} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1) \left[x^2 - \left(\frac{T_{ij}}{T} \right)^2 \right]} \\ &- \sum_{i < j} |\beta_{ji}| \left(\frac{T}{T_j} \right)^2 \mathcal{J} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1) \left[x^2 - \left(\frac{T_{ij}}{T} \right)^2 \right]}. \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式中 δE_{ip} 的下标 p 代表声子, 式中 $\mathcal{J}$ 代表取积分主值, T_D 为 Debye 温度, $T_{ij} = (E_i - E_j)/k$ (k 是玻耳兹曼常数); α_i 和 β_{ij} 是与 T 无关的系数, 可由拟合确定。

(2)式右端第一项常称 Raman 项, 后两项称单声子直接过程项(以下简称单声子项)。文献中一般单独研究单个能级的热移位, 仅用 Raman 项拟合实验, 因而任意性很大。比如同一晶体中离子的不同能级得出不同的 T_D 值, 这种作法显然是很粗略的, 实际上忽略单声子项是不妥当的。Kaminskii^[6] 就强调过单声子项的作用。本文工作表明(见后面的数据), 单声子项的贡献对于能级 R_1 和 R_2 的间距随温度的变化起主要作用。为了定

量计入单声子项的贡献,我们研究了单声子项中积分主值的行为,可以看出:按 T_{ij}/T 值划分高温区和低温区时,当 $T_{ij} < T_D$, 低温有“排斥”效应(即两能级间距随温度升高而增大);高温有“吸引”效应(即两能级间距缩小).

当 $T_{ij}/T > c (c \approx 2.62)$, 积分主值为负值,相当于低温区,能级间有排斥效应. 当 $\frac{T_{ij}}{T} < c$, 积分主值为正值,相当于高温区,能级间有“吸引”效应. 若 T_{ij}/T 比值随温度升高而变小,例如:从 $2.62 \rightarrow 1 \rightarrow 0.1$ 变化,奇点右侧拖尾,积分值愈来愈大,相应高温“吸引”效应愈强. 许多晶体中的子能级 R_1 和 R_2 间距随温度升高而缩小. 若温度不断降低,当 T_{ij}/T 比值从 $2.7 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ 变化,奇点左侧(负区)面积大得多,积分值为负值,相应低温“排斥”效应增强. 下面再引入光频支贡献项:

处理离子-晶格振动相互作用,对声子频谱作 Debye 近似,只能适用于低温区;不考虑光频支贡献是过去理论处理的一大缺陷,特别在高温区更为突出. 拟合计算中发现,即使同时计入声频支导出的 Raman 项和单声子项两项的作用,也不能全面解释实验. 本来在同时拟合二能级时,各参量间应受一定限制,满足一定物理要求. 然而,拟合中却出现不论怎样调整参量值都无法拟合实验值,且有违反物理要求的情况. 这反映出理论公式的缺陷,是没有考虑光频支的必然结果.

考虑光频支效应,可以从(1)式出发,对频率求和 $\left(\sum_q\right)$ 中分成两部分(声频支和光频支). 声频支作 Debye 近似后已求出如(2)式;光频支的附加贡献 $\delta E'_i$ 为

$$\delta E'_i = \frac{\hbar}{2M} \sum_q' \frac{n_q}{\omega_q} \left\{ \sum_{j \neq i} \langle \phi_i^e | V_q | \phi_j^e \rangle \left[\frac{1}{E - E_j^e - \hbar\omega_q} + \frac{1}{E_i^e - E_j^e + \hbar\omega_q} \right] + 2 \langle \phi_i^e | V_{qq} | \phi_i^{e'} \rangle \right\}. \quad (3)$$

(3)式中的 $\sum_q'$ 仅对光频支模求和, ϕ_i^e 和 ϕ_j^e 为电子态 i 和 j 的波函数, E_i^e 和 E_j^e 是 i 和 j 电子态的能量, V_q 和 V_{qq} 与电子态、耦合强度有关而与温度无关.

由于光频 ω_q 随 q 变化不大,简化处理可设光频支各振动模具有同一频率,于是 n_q 的热平均可移出求和号,则得

$$\delta E'_i = -r_i \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right). \quad (4)$$

(4)式中的 r_i 是与温度无关的系数. 将(2)式与(4)式合并,可得

$$\begin{aligned} \delta E_i &= \delta E_{ip} + \delta E'_i \equiv E_i(T) - E_i(0) \\ &= -\alpha_i \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx + \sum_{i>j} |\beta_{ij}| \left(\frac{T}{T_{ij}} \right)^2 \\ &\quad \times \mathcal{F} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1) \left[x^2 - \left(\frac{T_{ij}}{T} \right)^2 \right]} \\ &\quad - \sum_{i>j} |\beta_{ij}| \left(\frac{T}{T_{ij}} \right)^2 \mathcal{F} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1) \left[x^2 - \left(\frac{T_{ij}}{T} \right)^2 \right]} \end{aligned}$$

$$- \gamma_i \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (5)$$

(5)式综合考虑了声频支 (Debye 近似)和光频支 (单频近似)对能级热移位的贡献,是用作拟合计算的公式。

四、实验值与理论值拟合计算

1. $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 的子能级 R_1 和 R_2 随温度的变化经实验测定如图 2 所示,在实验曲线上每隔 50K 取点,共 13 个点。10K 时的移位值已无法测出,可近似把 $E_i(10\text{K})$ 作为 $E_i(0)$ 。这样,可分别求得 R_1 , R_2 以及 R_1 与 R_2 间距随温度变化的三组实验值。

前面已经指出,文献中 Raman 项拟合单个能级,参量取值的任意性很大,用这种模型拟合实验值也只能是在低温区较好,高温区就有明显的偏离。如果同时拟合 R_1 和 R_2 两条子能级,并使参量满足必要的物理要求,上述方法(只用 Raman 项拟合)存在的问题就十分明显,如果仅用 Raman 项,或者同时用 Raman 项与单声子项,将无法定量拟合实验和满足物理要求。例如含 α_i 的项,一般反映为距 i 能级较远的诸能级对 i 能级的“排斥”作用。就 R 能级而言,较 R 高的能级远比较 R 低的能级为多,所以总效果表现为使 R 能级随温度升高而下降。子能级 R_2 在 R_1 的上方,受到较强作用,所以应有 $|\alpha_2| > |\alpha_1|$ 。如果仅用声频支导出的 Raman 项与单声子项拟合实验,却得到 $|\alpha_2| < |\alpha_1|$ 的结果。因此,必须引入光频支的贡献,才能解释实验,相似地作物理考虑,应有 $\gamma_2 < \gamma_1$ 。同时,子能级 R_1 和 R_2 的 β_{12} 及 T_D 值当然都应该是一样的。根据这些物理要求,我们同时拟合子能级 R_1 和 R_2 (从而也就拟合了 R_1 和 R_2 的间距)的热移位。从低温区到高温区,拟合计算值都逼近于实验值后,则所确定的参量值为

$$T_D = 650\text{K}, \quad \alpha_1 = 32.5\text{cm}^{-1}, \quad \alpha_2 = 46.0\text{cm}^{-1},$$

表 2 $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 子能级 R_1 和 R_2 热移位的实验值与计算值的比较

$T(\text{K})$	子能级 R_1 的移位值 $\delta_1(\text{cm}^{-1})$		子能级 R_2 的移位值 $\delta_2(\text{cm}^{-1})$		R_1 和 R_2 的移位差 $(\delta_1 - \delta_2)$		备 注
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	
10	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	$\Delta\delta = (\text{实验值} - \text{计算值})$ $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta\delta)^2}{n-1}}$ $R_1: \sigma_1 = 0.35$ $R_2: \sigma_2 = 0.53$ $\Delta(\delta_1 - \delta_2): \sigma_{12} = 0.37$
50	-0.2	-0.018	-0.2	+0.016	≈ 0	-0.034	
100	-0.3	-0.01	-0.6	-0.25	0.3	0.24	
150	-0.4	-0.04	-1.6	-1.06	1.2	1.02	
200	-0.6	-0.32	-2.9	-2.44	2.3	2.12	
250	-0.9	-0.92	-4.5	-4.26	3.6	3.34	
300	-1.6	-1.81	-6.5	-6.45	4.9	4.63	
350	-2.6	-2.93	-8.6	-8.91	6.0	5.98	
400	-3.9	-4.27	-11.0	-11.52	7.1	7.24	
450	-5.2	-5.74	-13.7	-14.28	8.5	8.54	
500	-6.8	-7.32	-16.9	-17.16	10.1	9.83	
550	-8.6	-8.32	-20.1	-20.78	11.5	12.46	
600	-10.6	-10.42	-23.6	-23.45	13.0	13.03	
650	-12.0	-12.50	-27.5	-26.23	14.5	13.72	

$$\frac{\hbar\omega}{k} = 900\text{K}, |\beta_{12}| = 0.932\text{cm}^{-1}, \quad \gamma_1 = 37.8\text{cm}^{-1}$$

$$\gamma_2 = 25.3\text{cm}^{-1}.$$

表 2 详细地列出计算值与实验值的比较。三组拟合计算值的标准偏差都比较小,都在实验测量的误差范围内。

2. 由于文献中对含 Nd^{3+} 晶体的热移位缺乏系统的和详细的研究,数据不多且精度不高,我们根据文献所报道的几种晶体的 R_1 和 R_2 的热移位的实验数据,都能用(5)式拟合。对 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ 的子能级的实验数据拟合计算的结果列于表 3。参量值为

$$T_D = 550\text{K}, \quad \alpha_1 = 31.7\text{cm}^{-1}, \quad \alpha_2 = 45.4\text{cm}^{-1},$$

$$\frac{\hbar\omega}{k} = 950\text{K}, |\beta_{12}| = 0.0112\text{cm}^{-1}, \quad \gamma_1 = 40.2\text{cm}^{-1},$$

$$\gamma_2 = 33.1\text{cm}^{-1}.$$

表 3 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ 的子能级 R_1 和 R_2 的热移位

$T(\text{K})$		77	300	~ 600
$(E_i(T) - E_i(0))(\text{cm}^{-1})$				
R_1	实 验 值	≈ 0	-4.4	-18.4
	计 算 值	-0.05	-4.4	-18.3
R_2	实 验 值	≈ 0	-5.4	-20.4
	计 算 值	-0.1	-5.4	-20.3
R_1 与 R_2 间距	实 验 值	≈ 0	1.0	2.0
	计 算 值	0.08	1.0	2.0

五、结 论

1. (5)式包含了声频支和光频支的贡献,用此式对 $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 同时拟合计算子能级 R_1 和 R_2 (及其间距)的热移位数据,与实验值符合得很好。 R_2 子能级在 650K 的热移位计算值与实验值的差值较大 ($\Delta\delta_2 = 1.3\text{cm}^{-1}$),这是由于谱线较宽。总的看来,本工作大大改进了文献中常用 Raman 项拟合的粗略方法。我们对 $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 的三组数据选择三个温度(200K, 400K 和 600K)分析 Raman 项、单声子项和光频支项所占比例。分析结果表明,从子能级 R_1 和 R_2 的热移位看来,一般三项都有明显的贡献,所以必须同时考虑才能解释实验;而从 R_1 和 R_2 能级间距的热移位看,则单声子项的作用约占 90% 以上,突出地起主要作用。

2. 我们首次对 R_1 与 R_2 间距的热移位进行拟合计算。间距的热移位对各参量值很敏感,间距值可以消除基态的影响和多重态重心的热移位的影响,可以突出晶体中电子-声子的相互作用。单声子项相应于单声子共振效应,预期对间距的热移位有较大贡献。在上述三个温度值下,分析各项对 $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 间距热移位所占的比例表明,从低温到高温,单声子项均占 90%。

但是根据文献中 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ 的数据拟合计算后发现, 单声子项对间距热移位所占比例不大。由于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ 的实验数据很不完全并且不一定精确, 所以这方面尚待作进一步的实验和理论的研究。

3. 实验上测出的热移位, 实际上是子能级 R_1 和 R_2 相对于基子能级 (即最低的子能级) 的位置随温度的移位, 也就是包含了基子能级的热移位。(5) 式计算的都只是 R_1 和 R_2 本身的热移位。基子能级的热移位如何确定, 如何对高子能级的热移位值进行校正, 仍是留待解决的课题。另外, 对参量值进行理论估算也是一个有兴趣的问题。

参 考 文 献

- [1] D. E. McCumber and M. D. Sturge, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 1682.
- [2] W. M. Yen, W. C. Scott and A. L. Schawlow, *Phys. Rev.*, **136** (1964), A271.
- [3] G. F. Imbusch, W. M. Yen, A. L. Schawlow, D. E. McCumber and M. D. Sturge, *Phys. Rev.*, **133** (1964), A1029.
- [4] T. Kushida, *Phys. Rev.*, **185**, (1969), 500.
- [5] J. Danko, D. Pacheco, and B. DI Bartolo, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **63** (1981), K31.
- [6] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer-verlag Berlin, (1981).
- [7] Y. E. Perlin, A. A. Kaminskii *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **40** (1977), 643.
- [8] B. DI Bartolo and R. C. Powell, *Phonons and Resonances in Solids*, John Wiley and Sons, N. Y. (1976).
- [9] B. DI Bartolo, *Optical Interaction in Solids*, John Wiley and Sons, N. Y. (1968).

THERMAL SHIFTS OF SUB-LEVELS R_1 AND R_2 IN $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$

XU YI-SUN MA DONG-PIN

(Sichuan Institute of Technology, Pixian, Sichuan)

SONG ZENG-FU LI DA-FEN GU YING-JUN

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

Thermal shifts of sub-levels R_1 and R_2 in $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ has been measured. The behaviour of the principal value of the integral in the single-phonon term have been investigated and the contribution of optical frequency branch to thermal shifts of sub-levels has been considered.

By using the formulas involving Raman term, single-phonon term and term of optical frequency branch, thermal shifts of sub-levels R_1 and R_2 are calculated. Satisfactory agreement between the results of the theory and experimental values is obtained.