

LiYF₄ 晶体中 Er³⁺ 的偏振吸收 光谱及其量子态

张 合 义 谭 国 英

(北京大学物理系)

1982年7月16日收到

提 要

本文系统地研究了 LiYF₄ 晶体中 Er³⁺ 在可见光谱及紫外光谱区的吸收光谱及其偏振。主要定出了其较高能级的斯塔克子能阶的波数值以及其不可约表示。发现其线群与 LaF₃ 及 CaWO₄ 中 Er³⁺ 的吸收光谱线群大致是一一对应的,但三种晶体中能级重心有系统的移位。

一、引 言

Brown 等人^[1]研究了 LiYF₄ 晶体中 Er³⁺ 在 16000—3600 Å 波长范围内的吸收光谱与在 5400 Å 附近的荧光光谱。从对光谱的分析定出了 12 个吸收光谱线群所对应的能级以及斯塔克子能阶的波数值。但由于他们只对个别线群观察了其偏振,所以不可能利用晶体场中电偶极跃迁的偏振选择定则去定出各斯塔克子能阶的不可约表示。Kulpa 等人^[2]研究了 LiYF₄ 中 Er³⁺ 在 15000—5400 Å 波长范围内的荧光光谱及其偏振,即主要研究了较深的能级,亦即 ⁴I_{15/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴F_{9/2} 与 ⁴S_{3/2} 等各能级,并研究了其塞曼效应。他们主要定出了基能级 ⁴I_{15/2} 和 ⁴I_{13/2} 的所有斯塔克子能阶的位置及其不可约表示。我们研究了 LiYF₄ 晶体中 5400—2300 Å 波长范围内的吸收光谱及其偏振。即主要研究了 Er³⁺ 的高能级。利用 S₄ 群晶体场中电偶极跃迁的偏振选择定则,并参照 Kulpa 定出的基能级 ⁴I_{15/2} 的子能阶及其不可约表示。我们定出各相应上能级斯塔克子能阶的不可约表示。发现与 LaF₃ 晶体中 Er³⁺ 及 CaWO₄ 晶体中 Er³⁺ 的能级重心相比较,这三种晶体中能级重心有明显的移位。

二、基 本 原 理

Er³⁺ 具有 11 个非封闭壳层的 4f 电子,利用 {LS} 耦合方法处理,可得到属于这 11 个等效电子的 17 个光谱项,即

$${}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H, {}^2I, {}^2K, {}^2L, {}^4S, {}^4D, {}^4F, {}^4G, {}^4I,$$
$$2 \quad 2 \quad 2 \quad 2$$

上式中下面的数字指该光谱项出现的次数。由于自旋与轨道的相互作用,每个光谱项又

分裂为几个以总角动量量子数 J 表示的能级。

LiYF_4 晶体中作用于 Er^{3+} 上的晶体电场属于 S_4 点群。在 S_4 点群的晶体电场作用下,每个能级又分裂为二重简并的斯塔克子能阶,分别属于 $\Gamma_{5,6}$ 与 $\Gamma_{7,8}$ 两种不可约表示。

晶体中稀土离子 $4f^n$ 电子组态的各能级之间的光学跃迁可以是电偶极跃迁,磁偶极跃迁与电四极跃迁。但一般说来电四极跃迁的贡献是很小的。而磁偶极跃迁主要是发生在同一多重项的各能级之间。所以这些能级之间的光学跃迁主要是电偶极跃迁。按照拉波特 (Laporte) 定则, $4f^n$ 电子组态的各能级宇称相同,所以电偶极跃迁是违禁的。这类跃迁之所以成为可能,是由于晶体电场位能展开式中的奇次项使相反宇称的态与 $4f^n$ 态发生混合^[9]。这类跃迁的振子强度很小,一般 $f \sim 10^{-6}$ 。对于我们的研究工作,最重要的是晶体场中电偶极跃迁的选择定则与偏振定则,简称偏振选择定则。 S_4 点群晶体场中电偶极跃迁的偏振选择定则如表 1 所示。表 1 中的 π 偏振是指入射光波电矢量平行于晶体的晶轴,而 σ 偏振是指入射光波电矢量垂直于晶体的晶轴。

三、实验结果与讨论

将含 2%Er 的 LiYF_4 单晶薄片置于有石英窗片的杜瓦瓶中。用 WSPI 型 2 米光栅光谱仪拍摄 77K 时晶体的偏振吸收光谱。在 2300—5400 Å 波长范围内我们拍摄了 17 个吸收光谱线群。利用 Kulpa^[2] 已定出的基能级 $^4I_{15/2}$ 的 8 个子能阶的波数值以及所属的不可约表示,对照表 1 给出的偏振选择定则分析偏振吸收光谱,参考文献 [1—6],我们定出了 17 个线群所对应的上能级,以及各能级所属的诸斯塔克子能阶的波数值与不可约表示。以下对所得到的结果进行几点讨论。

表 1 LiYF_4 中 Er^{3+} 电偶极跃迁的偏振选择定则

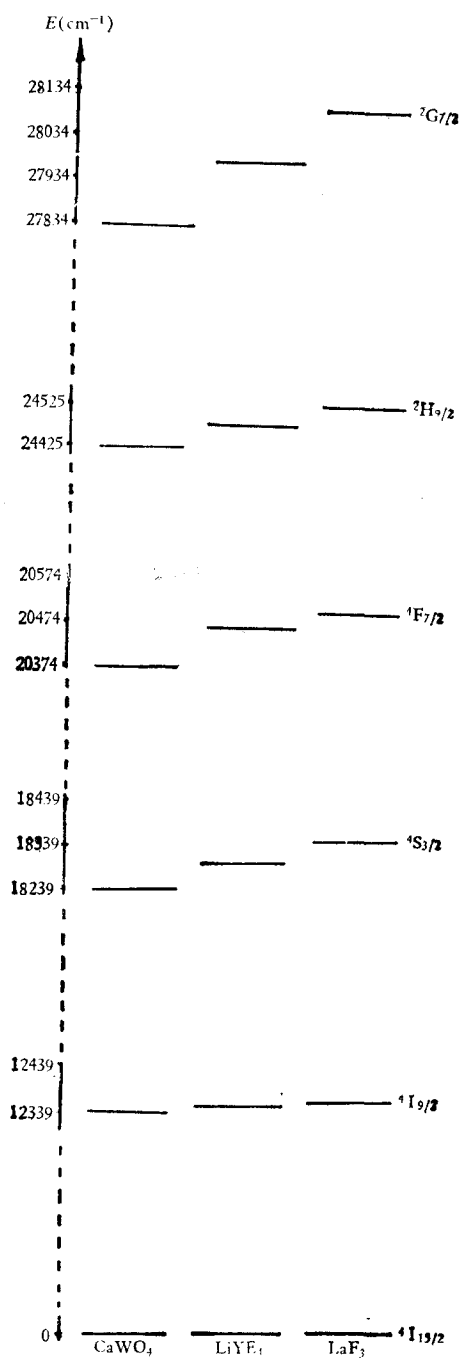
Γ	5	6	7	8
5	—	σ	π	σ
6	σ	—	σ	π
7	π	σ	—	σ
8	σ	π	σ	—

波长为 5400—3600 Å 范围内共有 7 个线群。线群结构与 Brown^[1] 的结果大致相同。但由于 Brown 基本未测量偏振(只对 5400 Å 附近的一个线群观测了偏振),再加之所用仪器分辨本领不够高,所以他们未定出子能阶的不可约表示,并且对相差 2cm^{-1} 与 3cm^{-1} 的谱线未能分辨开,以致定错了一些子能阶。我们定出了子能阶的不可约表示,并改正了 Brown 的一些错误及不完全之处。以图 1 和图 2 为例,图 1 是波长在 5400 Å 附近的吸收光谱线群,图 1(b) 是我们的偏振吸收光谱图,图 1(c) 是 Brown 给出的唯一有偏振的吸收光谱图。对比后可以看出 Brown 未将相差 3.1cm^{-1} 的 E_4 与 E_5 两条谱线分辨开。另外, E_2 , E_4 , E_7 应为 σ 偏振而 Brown 的谱图上这几条线也不同程度地出现在 π 偏振光谱中,这是偏振不全。对照图 1(a) 与图 1(b),可以看出我们偏振吸收谱与能级跃迁图完全一致。偏振不全是他们晶轴不准造成的。图 2(b) 中我们所得到的 15 条谱

表2 LiYF_4 晶体中 Er^{3+} 各能级重心,斯塔克子能阶的波数值与不可约表示,以及能级重心相对于 CaWO_4 与 LaF_3 晶体中 Er^{3+} 能级重心的移位

$2S+1L_J$	能级重心 (cm^{-1})	Γ	测量值 (cm^{-1})	$\Delta\nu_1 =$ $\nu_{\text{LiYF}_4} - \nu_{\text{CaWO}_4}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_2 =$ $\nu_{\text{LiYF}_4} - \nu_{\text{LaF}_3}$ (cm^{-1})	$2S+1L_J$	能级重心 (cm^{-1})	Γ	测量值 (cm^{-1})	$\Delta\nu_1 =$ $\nu_{\text{LiYF}_4} - \nu_{\text{LaF}_3}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_2 =$ $\nu_{\text{LiYF}_4} - \nu_{\text{LaF}_3}$ (cm^{-1})
$^4I_{15/2}$	0	5.6	0			$^2G_{7/2}$	27970	7.8	28069.7	136	-112
		7.8	17.25					5.6	28125.6		
		5.6	28.97					7.8	28165.7		
		7.8	55.70					5.6	28174.0		
		7.8	252			$^2P_{3/2}$	31456		31589.1		-45
		7.8	291						31652.3		
		5.6	320			$^4G_{7/2}$	33954		34078.6		-41
		5.6	347						34077.5		
$^4S_{3/2}$	18301	5.6	18435.9	62	-52				34125.4		
		7.8	18494.6						34182.9		
$^4H_{11/2}$	19091	5.6	19153.1	96	-27	$^2D_{5/2}$	34793	7.8	34932.0		-45
		7.8	19172.8					5.6	34938.5		
		7.8	19223.9					7.8	34991.7		
		5.6	19309.4			$^4G_{9/2}$	36304		36388.0		-120
		7.8	19325.5						36416.4		
$^4F_{7/2}$	20458	5.6	19342.2						36468.2		
		7.8	20573.8	84	-34				36507.1		
		5.6	20576.0						36562.3		
		5.6	20665.3			$^4D_{5/2}$	38504		38649.3		-106
		7.8	20673.1						38663.4		
$^4F_{5/2}$	22097	7.8	22223.3	69	-65	$^4D_{7/2}$	39170		38691.3		
		5.6	22256.6						39274.7		-144
		7.8	22305.0						39323.8		
		7.8	24533.7	65	-40				39350.3		
$^4H_{9/2}$	24487	5.6	24594.9			$^2L_{17/2}$			39385.8		
		7.8	24650.1						41120.6		
		5.6	24701.3						41133.8		
		7.8	24757.7						41149.1		
		7.8	26400.0						41161.4		
$^4G_{11/2}$		7.8	26464.1						41182.2		
		5.6	26562.7						41201.6		
		7.8	26587.7						41209.2		
		5.6	26634.5						41282.7		
$^2K_{15/2}$		5.6	27466.8			$^2D_{3/2}$	42133		42281.9		
		7.8	27473.0						42311.2		
		7.8	27541.2			$^2I_{13/2}$			43385.2		
		5.6	27560.2						43410.7		
		7.8	27580.1						43508.9		
		5.6	27583.4						43540.8		
		7.8	27589.1								

注: (1) 以上数据中各能级重心是由本实验中所测各子能阶(属同一能级的)的重心。以基能级 $^4I_{15/2}$ 的重心为零。各能级的重心都是以 $^4I_{15/2}$ 的重心为零计算的。 $^4I_{15/2}$ 各斯塔克子能阶的数值取自文献 [2]。(2) 各斯塔克子能阶的波数值是直接由吸收光谱得到的。这些斯塔克子能阶的波数值都是以基能级 $^4I_{15/2}$ 的最低斯塔克子能阶为零来计算的。

图4 CaWO_4 , LiYF_4 与 LaF_3 三种晶体中 Er^{3+} 能级移位图

感谢张英侠、桂尤喜同志向我们提供样品。感谢北京大学地质系刘如西同志为我们的样品定晶轴。

参 考 文 献

- [1] M. R. Brown, K. G. Roots and W. A. Shand. *J. Phys. Chem.*, **2**(1969), 593.

- [2] Stanley, M. Kulpa, *J. Phys. Chem. Solid*, **36**(1975), 1317.
- [3] М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель (1953).
- [4] W. F. Krukro and J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.*, **41**(1964), 1225.
- [5] B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.*, **32**(1961), 639.
- [6] Bernal G. Enrique, *J. Chem. Phys.*, **55**(1971), 2538.
- [7] 张合义等, 高等学校自然科学学报——物理学版试刊, (6) (1965), 442.
- [8] 宋增福等, 物理学报, **29**(1980), 602.
- [9] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 750; G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 511.

THE POLARIZED ABSORPTION SPECTRUM AND QUANTUM STATES OF Er^{3+} IN SINGLE CRYSTAL LiYF_4

ZHANG HE-YI TAN GUO-YING

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

High resolution polarized absorption spectra in visible and ultra-violet spectral region have been examined systematically. We have mainly determined the stark sublevels and their irreducible representations for the higher energy levels. We find that the groups of their absorption lines are corresponding to those of Er^{3+} in CaWO_4 and in LaF_3 , but there exist systematic shifts between the centers of gravity of energy levels in these three different crystals.