

SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺ 中 4f²→4f² 电偶极跃迁强度参量化^{*}

刘 峰^{1)†} 张家骅^{1)†} 吕少哲¹⁾ 王笑军^{1)‡}

1) 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室, 长春 130033)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460 USA)

(2006 年 2 月 27 日收到, 2006 年 4 月 27 日收到修改稿)

对 SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺ 中 4f²→4f² 电偶极跃迁强度的参量化进行了研究. 考虑明确的 4f5d 组态成分与 4f² 跃迁能级混杂对 4f² 组态内跃迁的影响. 引入新的强度参数 T_{kq} , 参数值由³P₀ 能级的相关实验数据拟合. 利用拟合的参数 T_{33} 和 T_{53} 计算¹S₀ 向下各能级发射的跃迁强度, 计算值与实验及 Judd-Ofelt 理论的结果进行了比较.

关键词: SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺, 宇称态混杂, 4f5d 组态, 强度参数

PACC: 7115, 7170C, 7820

1. 引 言

1962 年 Judd^[1]和 Ofelt^[2]对掺杂稀土离子的 4fⁿ 组态内电偶极跃迁强度进行了定量描述. 在 Judd-Ofelt 理论中, 前提假设晶场作用能的奇次项使基组态 4fⁿ 和激发的反宇称组态产生混杂, 致使宇称混杂的 4fⁿ 能级间发生电偶极跃迁. 这套理论方法已经被广泛的应用及不断地改进^[3,4]. 然而, 至今绝大部分跃迁强度的计算都假设 4fⁿ 基组态和激发组态之间的能量差远大于每个组态各自的扩展范围, 并且在计算中应用闭合程序^[3,4]. 这样的假设对于某些高布居的 4fⁿ 能级发射的情况(尤其是掺杂的 Pr³⁺ 离子的高能级)并不适用^[5], 因为高布居 4fⁿ 能级通常与邻近反宇称组态混杂更为强烈. 尽管一些工作针对此情况提出了相应的修正方法^[6-9], 但 4fⁿ→4fⁿ 跃迁强度对于不同晶体场环境的依赖关系并不明确. 若要更深入地研究 4fⁿ 组态内跃迁强度, 则需对反宇称组态的性质及相反宇称态间的混杂有更好的理解. 一直以来由于实验条件及应用需求的限制, 对激发组态的关注相对较少, 阻碍了对其进一步的探讨.

本文对 SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺ 中 4f²→4f² 电偶极跃迁强度的参量化进行了研究. 认为 4f5d 组态是起主要

作用的反宇称微扰组态, 并且其简并近似被去除. 在对 4f²和 4f5d 组态能级计算的基础上, 确定了与 4f² 跃迁初末态混杂的 4f5d 成分. 随后, 提出一套新的现象学强度参数 T_{kq} . 得到的强度参量化拟合结果明显好于传统参量化机理的结果.

2. 计算方法和计算模型

为了对 4f² 组态内电偶极跃迁有更加深入的了解, 必须对与之混杂的反宇称组态(主要是 4fⁿ⁻¹5d 组态)进行研究. Reid 的研究组已经报道了对掺杂稀土离子 4fⁿ⁻¹5d 组态的计算方法^[10,11]. 计算主要是对 4fⁿ 组态标准模型的扩展. 4fⁿ⁻¹5d 组态本征函数由 LS 耦合机理展开, 能级结构通过同时对角化总的哈密顿量而得. 在研究相反宇称组态间混杂时应注意到, 并不是所有的 4fⁿ⁻¹5d 态与任意的 4fⁿ 态都能混杂^[12]. 为了清晰的描述 4fⁿ 能级间的电偶极跃迁, 还必须确定相应于宇称混杂的 4fⁿ⁻¹5d 组态成分.

本节主要对 4f² 组态内参量化的跃迁强度进行“明确”计算(“明确”意指 4f5d 组态对 4f² 组态内电偶极跃迁的影响“明确化”), 计算针对静态晶体场混杂机理展开. 计算中, 分别用 |4f²SLJM⟩ (在表达式(1)中简写为 |φ_f⟩) 和 |4f²S'L'J'M⟩ (简写为 |φ_f'⟩) 表

^{*} 国家 973 项目(批准号: 2006CB61104), 中国科学院百人计划基金, 国家自然科学基金(批准号: 30574128)资助的课题.

[†] E-mail: zjiahua@public.cc.jl.cn

示 4f² 跃迁的初态和末态; 用 |4f5dS''L''J''M'' (简称为 |φ'') 表示相应于宇称混杂的 4f5d 组态波函数. 4f² 组态内的诱导电偶极跃迁性质主要由组态内初态与末态间电偶极跃迁算符确定, 其矩阵元的 P (P = 0, ±1) 分量可写为

$$4f^2 \varphi_i | D_p^1 | 4f^2 \varphi_f = \sum_{\varphi''} \left[\frac{\varphi_i | H_{CF} | \varphi''_i \quad \varphi''_i | D_p^1 | \varphi_f}{E(\varphi_i) - E(\varphi''_i)} + \frac{\varphi_f | H_{CF} | \varphi''_f \quad \varphi''_f | D_p^1 | \varphi_i}{E(\varphi_f) - E(\varphi''_f)} \right], \quad (1)$$

式中奇数阶晶场作用 H_{CF} 和电偶极算符 P 分量 D_p¹ 的参量化展开式如下:

$$H_{CF} = \sum_{k,q,j} A_{kq} r^k C_q^k(j), \quad (2)$$

$$D_p^1 = \sum_j r C_p^1(j), \quad (3)$$

(1) 式中下标 i 和 f 分别表示与 4f² 初态和末态混杂相关的项 (2) 式中 C_q^k(j) 是 k 阶 (k 为奇数) 不可约张量; q 值由中心离子所处的格位对称性决定.

我们定义静态耦合情况下组态内电偶极算符矩阵元 (P 分量) 的参量化表达式为

$$4f^2 \varphi_i | D_p^1 | 4f^2 \varphi_f \text{ static} = \sum_{k,q} T_{kq} (b_i^{(k)} + b_f^{(k)}), \quad (4)$$

式中无量纲的现象学强度参数 T_{kq} 的表达式为

$$T_{kq} = -35 \begin{pmatrix} 3 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} A_{kq} \times 4f | r | 5d \quad 5d | r^k | 4f, \quad (5)$$

其中 A_{kq} 是晶场系数; 4f | r | 5d 表示组态间径向积分. 在 (4) 式的展开中, 我们将相应于初态 (或末态) 混杂的数学因子及能量分母合成一个变量 b_i^(k) (或 b_f^(k)), 由标准张量方法展开如下:

$$b_x^{(k)} = \sum_{\kappa} \frac{(-1)^{S_x + M_x + M'_x + L_x + L'_x + L''_x} [(-1)^{S''_x + L''_x} - 1]}{\sqrt{2} [E(\varphi_x) - E(\varphi''_x)]} \times \delta_{S_x S''_x} \delta_{S'_x S''_x} [L''_x J''_x \mathbb{I} L_x J_x L'_x J'_x]^{2} \times \begin{pmatrix} J_x & k & J''_x \\ -M_x & q & M''_x \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L_x & k & L''_x \\ 2 & 3 & 3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_x & k & J''_x \\ L''_x & S_x & L_x \end{Bmatrix} \times \begin{pmatrix} J''_x & 1 & J'_x \\ -M''_x & p & M'_x \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L''_x & 1 & L'_x \\ 3 & 3 & 2 \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} J''_x & 1 & J'_x \\ L'_x & S''_x & L'_x \end{Bmatrix}, \quad (6)$$

式中符号 κ 指对 φ'' , k 和 q 的求和 () 和 { } 分别是

3-j 和 6-j 符号 [l₁ , l₂ , ...] 指 (2l₁ + 1)(2l₂ + 1) ... 表达式中下标 ' x ' 表示与初态 i 混杂的相关项或与末态 f 混杂的相关项. 此外, 因子 [(- 1)^{S''_x + L''_x} - 1] / √2 的出现是因为 4f5d 组态的反对称性. 由于 4f5d 组态内强的 J 混杂效应, 我们对上式中能量分母的处理如下:

$$\frac{1}{E(\varphi) - E(\varphi'')} = \frac{1}{\sum_l P_l} \sum_l \frac{P_l}{E(\varphi) - E_l(\varphi'')}, \quad (7)$$

式中的加和是对 4f5d 组态中 140 个自由电子态进行的; E_l 是第 l 个本征态的本征能量; P_l 是晶体中自由电子态混杂的百分比, 它是由对角化总的哈密顿矩阵获得.

在静态耦合考虑下 4f5d 组态对 4f² → 4f² 电偶极跃迁的影响主要由 (6) 式决定. 由 (6) 式的非零条件得到一套适用于 Pr³⁺ 离子的 f-f 电偶极跃迁和 f-d 宇称混杂的选择定则如下:

$$\begin{aligned} S_x &= S'_x = S''_x, S''_x + L''_x = \text{奇数}, \\ M''_x &= M_x - q, |L_x - k| \leq L''_x \leq L_x + k, \\ |J_x - k| &\leq J''_x \leq J_x + k, \\ M'_x &= M''_x - p, |L''_x - 1| \leq L'_x \leq L''_x + 1, \\ |J''_x - 1| &\leq J'_x \leq J''_x + 1. \end{aligned} \quad (8)$$

此定则限制了 4f² 跃迁末态晶场成分及与混杂相关的主要 4f5d 成分. 由此可回代到 (6) 式计算 3-j 和 6-j 符号的值. 此外 (8) 式可适用于 Pr³⁺ 在任何已知结构基质中的情况.

3. 实 验

SrAl₁₂O₁₉: 0.5 mol% Pr³⁺ 单晶样品由激光加热基座生长法 (LHPG) 制备. 光致发光光谱由 TRIAX 550 光谱仪分析, 由光学参量放大器 (OPO) 激发. 低温下 (T = 10 K), ³P₀ 的发射光谱见图 1. ³P₀ 能级的寿命是 36 μs, 由 Tektronix 数字示波器 (model TDS 3052) 在 10 K 温度下测得.

4. 结果与讨论

在确定相反宇称组态混杂成分前, 我们首先采用 Reid 等介绍的方法计算了 4f5d 的能级结构. 计算中与 4f² 和 4f5d 组态相关的自由离子参数取自文献 [11] 在 D_{3h} 对称下 4f² 组态晶场参数取自文献

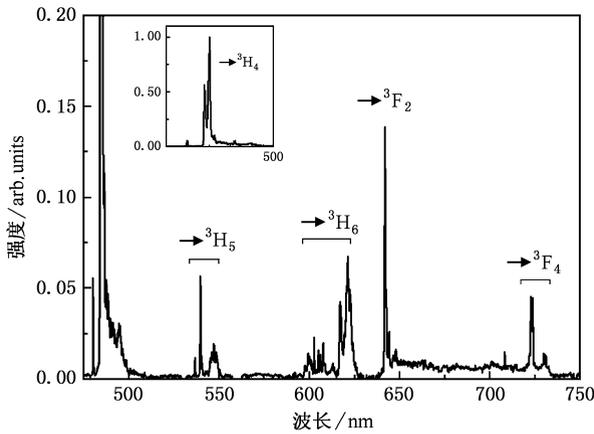


图 1 低温下(10 K)SrAl₁₂O₁₉:Pr 的³P₀ 发射光谱(λ_{ex} = 466 nm, 内插图为与主图相同单位量纲下的最强的³P₀ 发射线)

[13] δd 晶场参数 $B_{20}(5d) = 398 \text{ cm}^{-1}$ 和 $B_{40}(5d) = 13962 \text{ cm}^{-1}$ 由拟合 SrAl₁₂O₁₉:Ce³⁺ 的激发光谱而得.

在当前体系中,发射通常产生于 Pr³⁺ 的³P₀和¹S₀ 能级.由(8)式可判断,能与跃迁初态³P₀ 混杂的 4f5d 组态成分主要来自于 4f5d ³D₃, ³G₃ 和 ³G₅, 与³P₀ 跃迁的末态混杂成分为 4f5d ³D₁, 其相应的能量位置都可由计算预测.同样道理,可知 4f5d ¹H₅ 和 ¹F₃ 是与跃迁初态¹S₀ 混杂的主要成分,而与¹S₀ 跃迁的末态的混杂成分主要来自于 4f5d ¹P₁. 结果列于表 1. 同时(8)式也可确定³P₀ 或¹S₀ 跃迁的末态的晶场能级成分.4f² 发射能级的性质主要由这种相反宇称态混杂所决定^[12].

表 1 SrAl₁₂O₁₉:Pr 中,混入 4f² 跃迁初态和末态的主要的 4f5d 成分(小括号中的数字是投影量子数 M)

4f ² 组态	4f5d 组态	
	与 4f ² 初态混杂的 4f5d 成分	与 4f ² 末态混杂的 4f5d 成分
$ 4f^2 SLJM\rangle$	$ 4f5d S'L''J''(M'')_{\text{initial}}\rangle$	$ 4f5d S'L''J''(M'')_{\text{final}}\rangle$
¹ S ₀ (0)	¹ F ₃ (-3,+3) ¹ H ₅ (-3,+3)	¹ P ₁ (±1) ¹ P ₁ (0)
³ P ₀ (0)	³ D ₃ (-3,+3) ³ G ₅ (-3,+3) ³ G ₅ (-3,+3)	³ D ₁ (±1) ³ D ₁ (0)

在 D_{3h} 对称下,参量 T_{33} 和 T_{53} 的值是由最小平方方法拟合^[14],并比较³P₀ 发射相关的实验数据与计算值确定.相关数据包括 J 多重态间跃迁的相对强度及寿命,其中强度由初末多重态内的晶场能级间

的跃迁加和而得(图 1).拟合中没有考虑³P₀→³F₂ 跃迁,因为这个跃迁属于超敏跃迁^[15],不在当前工作的静态耦合考虑之内.此外,为了确定拟合变量的大小,低温下测得的³P₀ 能级寿命值需引入拟合中.拟合的结果如下: $T_{33} = 3.26 \times 10^{-5}$, $T_{53} = -5.46 \times 10^{-5}$.

表 2 SrAl₁₂O₁₉:Pr 中,当前工作计算的¹S₀ 发射强度与 Judd-Ofelt (J-O)分析的结果及实验值比较.将实验中最强的跃迁强度定为 1

跃迁末态	本工作 计算值	J-O 分析 ^{a)}	修正的 J-O 分析 ^{a)}	测量值 ^[12]
¹ I ₆	0.453	0.907	1.537	0.344
¹ D ₂	0.105	0.000	0.257	0.067
¹ G ₄	1.000	1.000	1.000	1.000
³ F ₄	0.476	0.326	0.326	0.549
³ H ₄	0.079	0.049	0.049	0.125

a) 通过文献 8 的数据计算.

为了验证此参量化机制的合理性,我们把由³P₀ 实验数据拟合得到的强度参数 T_{33} 和 T_{53} 代入到¹S₀ 的计算中,结果列于表 2.同时比较了采用 Judd-Ofelt 理论及其改进理论而得的结果^[8],拟合效果得到了明显改善.这主要是由于将 4f5d 组态对 4f² 组态内电偶极跃迁的影响“明确化”了.这种“明确化”还可很好地解决一些 Judd-Ofelt 近似在处理光谱上所遇到的困难.例如,在不考虑 4f² 组态内 J 混杂情况下, Judd-Ofelt 理论无法处理某些实验上观测到的跃迁(如本体系中³P₀→³F₃, ³H₅ 的跃迁).这样的矛盾主要是由“闭合程序”近似引起的,要想去除这种近似,必须对反宇称的 4f5d 组态性质有更好的了解,分离开不同的 4f5d 成分对 4f²→4f² 电偶极跃迁的影响.

目前的工作只考虑了静态耦合机制对跃迁强度参量化的贡献,这样的参量化对晶场能级间跃迁的模拟并不是很理想.进一步工作将考虑到配位体极化等动力学耦合机理的影响^[4,16],会得到更加理想的结果.当然,拟合参数的增多也对实验数据的测量及分析提出了更高的要求.在波函数的选取上,要想将当前模型扩展到 4fⁿ⁻¹5d($n > 2$)组态情况并简化计算,则需寻找更为简单直观的 4fⁿ⁻¹5d 组态基函数形式^[17-19].随着同步辐射作为激发源的使用^[11,20],为 4fⁿ⁻¹5d 组态的实验研究提供了更广阔的空间.

5. 结 论

探讨了 SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺ 中 4f5d 组态的宇称混杂对 4f² 组态内电偶极跃迁的‘明确’影响. 在对 4f² 和 4f5d 组态能级计算的基础上, 提出一套新的强度参

数 T_{kq} . 由实验数据对 T_{33} 和 T_{53} 进行拟合, 拟合值回代到其它能级的参量化计算上, 得到了较满意的结果. 本文的结果使我们相信, 若要对 4fⁿ 组态内的跃迁进行更深入的研究, 则需对稀土离子与周围环境的作用有更好的理解.

- [1] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [2] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [3] G6rller-Walrand C, Binnemans K 1998 *Spectral intensities of f-f transitions* Gschneidner K A, Jr and Eyring L *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 25 (Amsterdam : Elsevier) p101
- [4] Liu G K, Jacquier B 2005 *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* (Beijing : Tsinghua University Press) p95
- [5] Carnall W T, Field P R, Rajnak K 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4412
- [6] Levey C G 1990 *J. Lumin.* **45** 168
- [7] Quimby R S, Miniscalco W J 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 613
- [8] Merkle L D, Zandi B, Moncorge R, Guyot Y, Verdun H R, McIntosh B 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1849
- [9] Goldner P, Auzel F 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7972
- [10] Reid M F, Pieterse L, Wegh R T, Meijerink A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14744
- [11] Pieterse L, Reid M F, Wegh R T, Soverna S, Meijerink A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045113
- [12] Huang S H, Wang X J, Meltzer R S, Srivastava A M, Setlur A A, Yen W M 2001 *J. Lumin.* **94-95** 119
- [13] Zandi B, Merkle L D, Gruber J B, Wortman D E, Morrison C A 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1047
- [14] Porcher P, Caro P 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 4176
- [15] Tikhomirov V K, Naftaly M, Jha A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 351
- [16] Duan C K, Xia S D, Zhang W P, Yin M, Ma Y 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1427 (in Chinese) [段昌奎、夏上达、张慰萍、尹 民、马 义 1997 物理学报 **46** 1427]
- [17] Duan C K, Reid M F 2003 *J. Solid State Chem.* **171** 299
- [18] Ning L X, Duan C K, Xia S D, Reid M F, Tanner P A 2004 *J. Alloys Compd.* **366** 34
- [19] Xia S D, Duan C K, Deng Q, Ruan G 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 2643
- [20] Meng C X, Huang S H, You F T, Chang J J, Peng H S, Tao Y, Zhang G B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5468 (in Chinese) [孟春霞、黄世华、由芳田、常建军、彭洪尚、陶 冶、张国斌 2005 物理学报 **54** 5468]

Intensity parametrization of $4f^2 \rightarrow 4f^2$ electric-dipole transition in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ *

Liu Feng^{1,2)} Zhang Jia-Hua^{1)†} Lü Shao-Zhe¹⁾ Wang Xiao-Jun^{1,3)}

¹⁾ *Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*

²⁾ *Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

³⁾ *Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA*

(Received 27 February 2006 ; revised manuscript received 27 April 2006)

Abstract

Intensity parametrization of the electric dipole transitions within $4f^2$ configuration of Pr^{3+} in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ are reported, in which the mixing of the $4f^2$ transitional states with the explicit $4f5d$ states is taken into account. A new set of phenomenological intensity parameters, T_{kq} , are put forward, which are obtained from a best fit of the calculated and measured relative intensities of transitions from the 3P_0 level to the lower J multiplets. The fitted values, $T_{33} = 3.26 \times 10^{-5}$ and $T_{53} = -5.46 \times 10^{-5}$, have been used to analyze the transitions originating from the 1S_0 level. The present results are compared with that of the Judd-Ofelt analysis and the experimental measurements.

Keywords : $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$, parity mixing, $4f5d$ configuration, intensity parameter

PACC : 7115, 7170C, 7820

* Project supported by MOST of China (Grant No. 2006CB601104), and the " 100 Talents Project " of Chinese Academy of Sciences and the NSFC (Grant No. 10574128).

† E-mail : zjiahua@public.cc.jl.cn