

LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的配位场能级分析王永明¹ 李彩云^{*1} 范英芳²⁽¹⁾ 武警学院基础部, 廊坊 065000)⁽²⁾ 山西大学分子所, 太原 030006)

关键词: 稀土配合物 镧离子 光谱跃迁

分类号: O614.111 O614.346

0 引言

自从上世纪60年代LiNbO₃晶体合成以来,人们对这种材料的兴趣越来越大。它的优良的非线性特征使LiNbO₃晶体成为用于光电装置的最好的物质之一,也是信息贮存和全息照相的很好材料。稀土离子可以很容易地掺杂到该晶体中,用频率自动加倍、自猝灭开关和自动密封等方式来发展微激光。

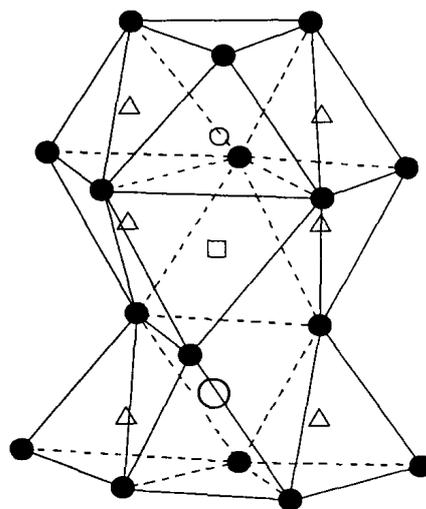
在这种意义上,Yb³⁺成为主要的激光材料掺杂离子,它的光谱特征在大量体系中已有研究,已经获得了不同基质中的激光^[1-5]。由于Yb³⁺的谱带积分面积较大,所以,Yb³⁺已被用作其它稀土离子的敏化剂,用以提高它们的激发效率,如:Yb-Er掺杂体系^[6]。

以前,关于LiNbO₃晶体中Yb³⁺光谱的研究很少^[1,7],所以,为获得Yb³⁺的精确能级位置和体系的光谱特性,我们有必要在这方面进行深入研究。

1 LiNbO₃ 晶体结构和配位单元的坐标选取

LiNbO₃晶体属于R3c空间群,图1所示为LiNbO₃晶胞,其晶胞参数 $a = 5.148 \text{ \AA}$, $c = 13.863 \text{ \AA}$ ^[8]。其中的氧原子形成了四面体和八面体空隙,四面体空隙全空,而2/3的八面体空隙填充有Li⁺和Nb⁵⁺。阳离子到最近氧平面的距离分别是:Nb-O:

1.889 Å 和 2.112 Å; Li-O: 2.068 Å 和 2.238 Å。当Yb³⁺进入LiNbO₃晶体中时,主要占据Li⁺位点,但沿c轴方向向最近的氧平面偏移了0.3 Å^[9]。我们选取Yb³⁺位点为坐标原点,z轴通过三重主轴C₃,x、y轴垂直z轴并且通过σ_v平面,这时,6个配位氧原子的平面投影图如图2所示。

图1 LiNbO₃晶胞Fig. 1 LiNbO₃ crystal cell

Triangle location (Δ) is full empty, octahedron spacing (□) partially is empty and partially filled with the atoms of Nb (○) or Li (○)

收稿日期:2002-04-10。收修改稿日期:2002-05-29。

* 通讯联系人。

第一作者:王永明,男,31岁,助教;研究方向:无机化学。

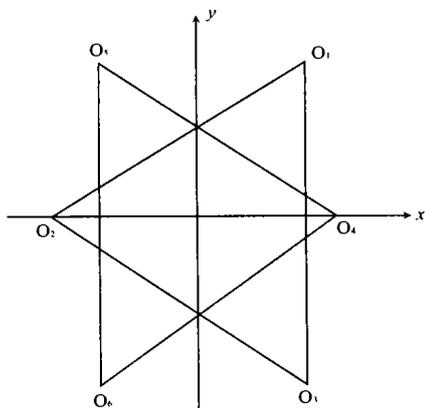


图 2 [YbO₆]配位原子的位置关系

Fig. 2 Ubiety for coordination atom of [YbO₆]

2 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的吸收光谱和荧光光谱

LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的偏振吸收光谱如图 3 所示, 在低温 σ 偏振光谱中, 我们看到三个主要的吸收峰, 它们分别位于 918nm, 956nm, 980nm, 这三个吸收峰分别是由 ²F_{7/2} 谱项的最低斯塔克能级向 ²F_{5/2} 的各斯塔克能级的跃迁引起的, 而在低温 π 偏振光谱中, 我们只观察到两个偏振吸收峰, 它们分别位于 918nm 和 980nm, 据跃迁选律(表 1)可知, 它们是由 ²F_{7/2} 谱项的最低斯塔克能级向 ²F_{5/2} 的 E' 能级的跃迁引起的。但在室温下的 π 偏振光谱中, 我们看到在 1008nm 附近有一个吸收峰, 它是由 ²F_{7/2} 谱项的第一激发态 E' 向 ²F_{5/2} 谱项的最低斯塔克能级的跃迁引起的, 另外, 谱图中 945nm 附近的吸收峰是由 ²F_{7/2} 谱项的第一激发态 E' 向 ²F_{5/2} 谱项的第二激发态能级的跃迁引起的。

表 1 C_{3v} 点群的电偶极跃迁选律

Table 1 Selection Rules for Electric Dipole Transition for C_{3v} Point Symmetry^[10]

C _{3v}	E'	E ₁ ''	E ₂ ''
E'	u _{x,y} , u _z	u _{x,y}	u _{x,y}
E ₁ ''	u _{x,y}	u _z	—
E ₂ ''	u _{x,y}	—	u _z

图 4 所示为 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的偏振荧光光谱。在低温荧光光谱中, 我们看到四条主要的发射峰, 它们是由 ²F_{5/2} 的最低斯塔克能级向 ²F_{7/2} 的各斯塔克能级的跃迁引起的, 在室温荧光光谱中, 我们看到在 955nm 又出现了一个新峰, 它是由 ²F_{5/2} 的第一激发态向 ²F_{7/2} 的最低能级的发射引起的。

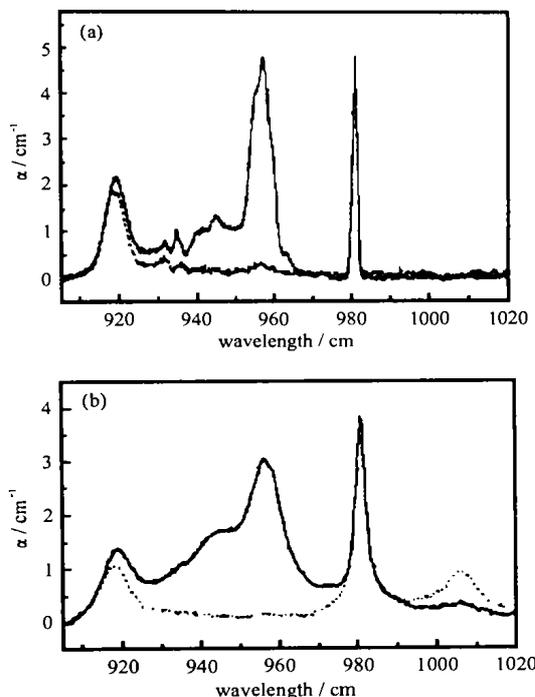


图 3 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的偏振吸收光谱

Fig. 3 Polarized absorption spectra of Yb³⁺ in LiNbO₃

(a) low temperature, (b) room temperature

Full curve: σ polarization; dotted curve: π polarization

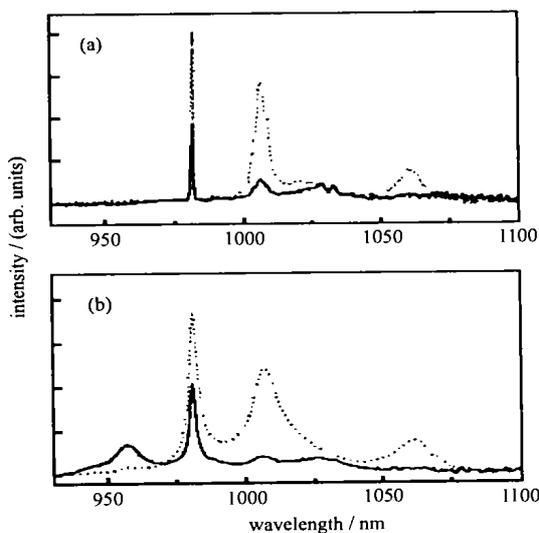


图 4 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of Yb³⁺ in LiNbO₃

(a) low temperature, (b) room temperature

Full curve: σ polarization; dotted curve: π polarization

3 双层点电荷配位场能级计算

3.1 双层点电荷配位场模型

双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型^[11]: 假定中

心金属离子被固定在实测距离的配位原子(第二层)和位于键轴上的键电荷(第一层)所包围,键电荷的电量和位置由 Feynman 力平衡决定,从而将双原子键的三中心模型^[12]引入配位场研究中。

按照双层点电荷配位场模型,任一单核稀土配合物 LnX_n(略去电荷符号)可看成是中心离子 Ln 被距离为 R_j、电荷电量为 Z_j^{*}的 n 个正性原子实(第二层配位点电荷)和距离为 r_j、电荷电量为 q_j的 n 个负性键电荷(第一层配位点电荷)所包围。

双层配位点电荷的空间分布满足配合物的点群对称性和 Feynman 力平衡。r_j、q_j 可用下式求得:

$$r_j = R_j \sqrt{Z_M^*} / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_j^*}) \quad (1)$$

$$q_j = Z_M^* Z_j^* / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_j^*}) \quad (2)$$

式中 Z_M^{*} 是中心金属离子的有效核电荷,它可由如下公式计算^[13]:

$Z_M^* = [(0.65N - 1) + 18.10]e$ N 为 4f 电子数 Z_j^{*} 是配体的有效核电荷,它可通过参考文献^[12]中介绍的简单估计方法得到。为拟合解析实验光谱, Z_j^{*} 允许在小范围内变化。

3.2 能级计算

在 LiNbO₃ 晶体中, Yb³⁺ 通常进入 Li⁺ 位点。位点对称性为 C_{3v}, 由于其偏离 C_{3v} 的程度较小, 所以, 可近似认为是 C_{3v}。Yb³⁺ 的电子组态为 [Xe]4f¹³, 在电子间静电排斥和旋-轨耦合作用下, 分裂的支谱项为 ²F_{7/2}, ²F_{5/2}, 能量间距约为 10000 cm⁻¹。当 Yb³⁺ 进入这种晶体中时, 晶体场将 ²F_{7/2}、²F_{5/2} 两支谱项分

别分裂成 4 个和 3 个双重简并的斯塔克能级, 可用 E', E'' 表示。

配位场微扰能级在三角对称场 (C_{3v}) 中的计算采用双层点电荷配位场模型^[11]和三角场 (C_{3v}) fⁿ 组态配位场计算程序。本文基于 LnO₆ 配位多面体的真实结构和实测光谱数据计算了 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的配位场微扰能级(表 3), 从理论上对 4f → 4f 跃迁光谱进行了归属(表 4)。同时, 我们也给出了简单的经典点电荷配位场模型的计算结果以资比较。在计算 Yb³⁺ 的配位场微扰能级分裂值时, 对于位于中心位置的 Yb³⁺, Z_M^{*} = 25.90e, <r²> = 0.613 a₀², <r⁴> = 0.960 a₀⁴, <r⁶> = 3.104 a₀⁶; [YbO₆] 配位单元的结构参数采用实验值, 并经过与实验光谱拟合稍加调整得到: R_A = 1.90 Å, R_B = 2.54 Å, θ_A = 69.57°, θ_B = 132.69°。在 DSCPCF 计算中, 拟合得到两类配位氧原子的有效核电荷分别为 Z_A^{*} = 2.006e, Z_B^{*} = 3.398e; 而在 PCF 计算中, 相应氧原子的有效净电荷分别为 Q_A = -1.824e, Q_B = -2.259e。两种计算得到的 B_m^k 值及其比值 R_m^k [R_m^k = B_m^k (DSCPCF) / B_m^k (PCF)] 列入表 2。

由计算结果可以看出, 我们用双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型计算的 Yb³⁺ 在 C_{3v} 点群对称性晶体场作用下的晶体场能级与实验值符合很好。均方根偏差为 16.09 cm⁻¹。同时我们也给出了简单点电荷模型的计算结果, 其均方根偏差为 30.30 cm⁻¹。两种结果相比, 很明显双层点电荷模型在 C_{3v} 点群对

表 2 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的配位场参数值及比值

Table 2 Coordination Field Parameter (in cm⁻¹) and Ratio for Yb³⁺ in LiNbO₃

C _{3v}	B ₀ ²	B ₀ ⁴	B ₀ ⁶	B ₂ ⁴	B ₂ ⁶	B ₄ ⁶
DSCPCF	692.0	585.8	-260.6	-1495.6	237.6	-446.2
PCF	713.5	691.6	-95.3	-1438.9	70.6	-172.1
R _m ^k	0.970	0.847	2.735	1.039	3.365	2.593

表 3 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的配位场能级计算值

Table 3 Calculation Values of Coordination Field Perturbation Levels for Yb³⁺ in LiNbO₃ (cm⁻¹)

MULTIPLLET (ENERGY)	EXP.		DSCPCF		PCF		
	E _{exp.}	rep.	split	calc.	rep.	split	
² F _{7/2} (391.7)	0	U' ε'	-408.1	-16.4	U' ε'	-365.9	25.8
	303	E' ε'	-100.7	291.0	E' ε'	-140.4	251.3
	495	U' ε''	103.4	495.1	U' ε''	85.0	476.7
	769	E'' ε'	405.5	797.2	E'' ε'	421.3	813.0
² F _{5/2} (10522.7)	10204	U' ε'	-306.3	10216.4	U' ε'	-296.1	10226.6
	10471	U' ε''	-44.1	10478.6	U' ε''	-58.0	10464.7
	10893	E'' ε'	350.5	10873.2	E'' ε'	354.1	10876.8

表 4 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 发射和吸收峰的理论归属Table 4 Theoretical Assignment of Emission Spectra and Absorption Spectra for Yb³⁺ in LiNbO₃

spectra	transition	assignment	obs.	cal.
absorption spectra	${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	$U' \epsilon' \rightarrow U' \epsilon'$	980	977.3
		$U' \epsilon' \rightarrow U' \epsilon''$	955	952.8
		$U' \epsilon' \rightarrow E' \epsilon'$	918	918.3
		$E' \epsilon' \rightarrow U' \epsilon'$	1008	1007.5
		$E' \epsilon' \rightarrow E' \epsilon'$	945	945
emission spectra	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	$U' \epsilon' \rightarrow U' \epsilon'$	980	977.3
		$U' \epsilon' \rightarrow E' \epsilon'$	1008	1007.5
		$U' \epsilon' \rightarrow U' \epsilon''$	1030	1028.7
		$U' \epsilon' \rightarrow E' \epsilon'$	1060	1061.7
		$U' \epsilon'' \rightarrow U' \epsilon'$	955	952.8
		$U' \epsilon'' \rightarrow E' \epsilon'$	1031	1032.9

称场中的拟合结果比简单点电荷模型更准确。

4 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的吸收光谱和 荧光光谱的理论归属

文献^[14]中曾报道了 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 的吸收光谱和荧光光谱, 如图 3 和 4 所示。根据 C_{3v} 对称性光谱跃迁选律 (见表 1) 及自由离子跃迁选律, 由 DSCPCF 微扰能级可以给出 LiNbO₃ 晶体中 Yb³⁺ 吸收光谱和荧光光谱的理论归属 (见表 4), 由此可见, 计算峰值与实验值符合较好。说明 DSCPCF 模型能成功地运用于 C_{3v} 对称场中。

参 考 文 献

- [1] Jone J. K., de Sandro J. P. *Opt. Lett.*, **1995**, **20**, 1477.
 [2] Kuleshov N. V., Lagatsky A. A. *Appl. Phys. B*, **1997**, **64**, 409.
 [3] Schaffers K. I., De Loach L. *J. Quantum Electron.*, **1996**, **32**, 741.
 [4] Long X., Tong Y. P. *Opt. Comm.*, **1997**, **141**, 162.
 [5] Bruesselbach H., Sumida D. A. *Opt. Lett.*, **1996**, **21**, 480.
 [6] Ennen H., Pomrecke G. et al *J. Appl. Phys.*, **1985**, **57**, 2182.
 [7] Burns G., Tittle R. S. *Phys. Rev.*, **1968**, **67**, 314.
 [8] Megaw H. *Acta Crystallogr. A*, **1968**, **24**, 583.
 [9] Lorenzo A., Jaffrezic H. et al *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **67**, 3735.
 [10] Barthem R. B., Buisson R., Cone R. L. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **91**(2)(15), 627.
 [11] YANG Pin(杨 频), LI Le-Min(黎乐民) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **1982**, **27**, 511.
 [12] YANG Pin(杨 频), GAO Xiao-Hui(高孝恢) *Function-Structure-Chemical Bond(性能-结构-化学键)*, Beijing: Higher Education Press, **1987**, p337.
 [13] Burns G. J. *J. Chem. Phys.*, **1964**, **41**, 1521.
 [14] Montoya E., Lorenzo A. et al *J. Phys. Condens. Matter*, **1999**, **11**, 311.

Analysis of Coordination-Field Energy Levels of Yb³⁺ in LiNbO₃ Crystal

WANG Yong-Ming¹ LI Cai-Yun^{*·1} FAN Ying-Fang²

(¹ Department of basic course, Chinese People's Armed Police Force College, Langfang 065000)

(² Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)

In C_{3v} point group symmetry, crystal-field energy levels of Yb³⁺ in LiNbO₃ were assigned on the basis of DSCPCF model and PCF model. As compared with the experimental values of crystal-field energy levels, the root-mean-square standard deviation is 16.09cm⁻¹ for the calculation of the DSCPCF model and is 30.30cm⁻¹ for the PCF, respectively. This result shows that the DSCPCF model can fit the experimental values of crystal-field energy levels better than the PCF model. At the same time, Absorption spectra and Emission spectra of Yb³⁺ in LiNbO₃ were analyzed and the peaks that appear in Figures were also assigned reasonably.

Keywords: rare earth ytterbium ion spectral transition