

順磁晶体在 量子电子学中的应用

[苏联] Г. М. 茲維列夫 H. B. 卡尔洛夫

Л. С. 科尔尼叶科 A. A. 馬涅科夫

A. M. 普罗霍罗夫 合著



國防工業出版社

73.6
389

順磁晶体在 量子电子学中的应用

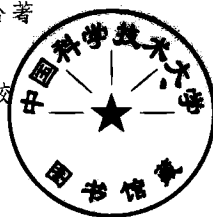
[苏联] Г. М. 茲維列夫 H. B. 卡尔洛夫

Л. С. 科尔尼叶科 A. A. 馬涅科夫

A. M. 普罗霍罗夫 合著

王金山 譯

范果健 凌君达 校



32057/18

1981年10月24日

內 容 簡 介

本书詳細地論述了有关利用順磁晶体来研制微波和光頻区域的激射器件的各种問題，其中采用輔助輻射方法来获得負溫度；还介紹了近年来在这方面所取得的主要成就。

全书內容包括晶体中順磁离子的能級，順磁晶体的弛豫現象，微波激射放大器，光頻激射振蕩器和放大器等四部分。

本书可供量子电子学方面的科研工作者及高等院校师生参考。

ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ
КРИСТАЛЛОВ В КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ
Г. М. Зверев, Н. В. Карлов, Л. С. Корниенко,
[苏联] А. А. Маненков, А. М. Прохоров
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1962

順磁晶体在量子电子学中的应用

王 金 山 譯

范果健 凌君达 校

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业許可証出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

国防工业出版社印刷厂印装

787×1092 1/32 印張 2 3/8 50 千字

1965年8月第一版 1965年8月第一次印刷 印数：0,001—3,000册

統一书号：15034·938 定价：(科七) 0.42元

目 录

I	引言	3
II	晶体中顺磁离子的能级	4
III	顺磁晶体中的弛豫现象	21
IV	微波激射 (顺磁) 放大器	41
V	光频激射振荡器与放大器	56
VI	結束語	72
	参考文献	73

73.6
389

順磁晶体在 量子电子学中的应用

[苏联] Г. М. 茲維列夫 H. B. 卡尔洛夫

Л. С. 科尔尼叶科 A. A. 馬涅科夫

A. M. 普罗霍罗夫 合著

王金山 譯

范果健 凌君达 校

32057/18

国防工业出版社

目 录

I	引言	3
II	晶体中顺磁离子的能级	4
III	顺磁晶体中的弛豫现象	21
IV	微波激射 (顺磁) 放大器	41
V	光频激射振荡器与放大器	56
VI	結束語	72
	参考文献	73

順磁晶体在量子电子学中的应用

I 引 言

直到最近为止，电子器件一直是唯一的单色电磁振荡源。借助于电子器件可以产生直到最短的无线电波段的单色振荡。在这种振荡器中能够获得很高的能谱密度。倘若我们企图以黑体辐射形式获得这样的能谱密度，则必须将它加热到 $10^{14} \sim 10^{20}$ 度的温度。

直到现在，光频段还应用着宽频谱振荡源，它的能谱密度只相当于几千度的温度。在光频段，若缺少具有高辐射谱密度的辐射源，就不可能完成一系列重要的科学和技术任务。目前出现了第一批具有高辐射密度的光源。单色光振荡器的制成使光谱学方法和无线电波谱学方法更加接近了。

由于新的科学领域——量子无线电物理的发展，已经有可能制造单色的光频振荡器。

第一个激光器件——分子振荡器的制成（1954~1955年）可以认为是这个领域发展的开端。此器件是以氢分子束做为工作物质的。这个振荡器具有很高的频率稳定性和很高的单色性。由于这些特性，无论在科学研究中，或者在实际应用上，都在使用分子振荡器。

在1957年到1958年内制成了分子放大器，或称为顺磁放大器，它利用顺磁晶体做为工作物质。由于这种放大器具有很低的噪声电平，因此，应用于厘米波段及分米波段时，

就可以將接收設備的靈敏度提高到 100 倍。

分子(量子)振盪器及放大器的工作，是基於處於激發狀態的分子能夠將自己的能量交給作用於它的輻射場。分子所輻射的量子 and 入射的量子是完全相同的。為了使分子系統能夠放大作用於它的輻射，必須破壞這個系統的热平衡，使高能級上的粒子數多於低能級上的粒子數。一般稱這樣的系統是處於負溫度狀態。現在已經提出了在各種原子和分子系統中獲得負溫度的一系列方法。在一些綜述性文章[1~5]中討論了此問題。而且在文獻[5]中還討論了在紅外與光波段的激射放大器與振盪器的研製問題。

本書討論如何利用順磁晶体來研製微波和光頻區域的激射器件，其中採用輔助輻射方法來獲得負溫度。

II 晶体中順磁离子的能級

採用順磁晶体做為工作物质的厘米波段及分米波段激射放大器的基礎，是 E. K. 扎沃伊斯基 (Завойский) 在 1944 年所發現的电子順磁共振 (ЭПР) 現象^[6]。假若在某一系統中粒子的电子自旋不為零，而且這個自旋也不被它周圍粒子的化学鍵所抵消時，即可觀察到电子順磁共振現象。特別是在含有過渡族元素的离子晶体中會發生這種情況，這些晶体正是我們研究的對象。過渡族元素的特点是它們外面的电子壳層比內部的壳層優先填滿。未填滿的壳層是 nd -壳層和 nf -壳層，此處 $n \geq 3$ 。帶有未填滿的 $3d$ -壳層的元素組成鐵族，帶有未填滿的 $4f$ -壳層的元素組成稀土族。這些族的元素人們已作過詳細的研究。對另外一些過渡族就研究得較少，如鉍族、鉕族和鈾族，它們中未填滿的壳層分別是 $4d$ -、 $5d$ -和

5f-壳层。

我們只研究这样的晶体，其中单个的順磁离子，即那些具有未被抵消之自旋（以及相应于它們的磁矩）的离子，相互之間作用很弱。在这样的晶体中順磁离子仅作为少量杂质，并以同型取代的方式置換組成晶格的某些逆磁离子。

在靜磁場中具有总角动量 J 的自由离子的能級由下式給出：

$$W = g\beta HM, \quad (1)$$

式中 M —— J 沿磁場方向的分量，取值从 $+J$ 到 $-J$ ； g ——自由离子的朗道因子； $\beta = eh/4\pi mc$ ——波尔磁子。如果与穩恒磁場 H 作用的同时还有一频率为 ν 垂直于 H 的交变磁場作用在离子上，那么在离子能級之間将激发起磁偶极子跃迁，此时只有 $|\Delta M| = 1$ 的跃迁是允許的。如果穩恒磁場强度 H 和交变場频率 ν 的数值滿足关系式

$$h\nu = g\beta H, \quad (2)$$

則共振条件就滿足了。

如果順磁离子位于晶体中，那么就决不能把它看作是自由的，因为它处于邻近离子的电場中（此处我們主要限于研究离子晶体）。可以近似地认为这个場是靜电場，这样的近似是足够好的。与原子光譜中斯塔克效应相似，在晶場[●]中自由离子的能級分裂为几个子能級。所得的子能級的数目和分裂的数值依赖于給定的順磁离子所在晶場的对称性和晶場的强度。

可以用这种方法来估計晶場强度，将它对离子的作用与

● 晶場为晶格电場的简称。——譯者

自由离子内部所存在的一些相互作用来比較，例如自旋-軌道相互作用以及电子之間的庫倫相互作用，这些作用都描述各种过渡族离子的磁性。

通常分弱晶場、中等晶場和强晶場三种情况。含有未填滿 $4f$ -和 $5f$ -壳层的离子，即稀土族离子和錒族离子的順磁晶体属于弱晶場情况。在这种情况下具有磁性的 f -电子位于离子的深处，因而外电子壳层将它們与晶場的作用很好地屏蔽开了。这时晶場作用較自旋-軌道耦合及电子之間庫倫相互作用为弱。

鉄族离子的晶場是中等晶場。具有磁性的 $3d$ -电子位于外部壳层，在这种情况下晶場作用較自旋-軌道耦合为强，但較离子中电子的庫倫相互作用为弱。

鈰族和鉑族离子属于强晶場情况，对于它們，晶場对外层 $4d$ -和 $5d$ -电子的作用与电子之間的庫倫相互作用同数量級。类似的情况在鉄族元素組成的氰化物的絡合物中也存在。

在晶場及外磁場中离子的总哈密頓算符可以表示成下列各項之和的形式：

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_F + \hat{\mathcal{H}}_V + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{SS} + \hat{\mathcal{H}}_N + \beta \mathbf{H} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) - g_N \beta_N \mathbf{H} \hat{\mathbf{I}}, \quad (3)$$

式中 $\hat{\mathcal{H}}_F$ ——自由离子的能量； $\hat{\mathcal{H}}_V$ ——在相邻的晶体离子場中的靜电能量； $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$ ——自旋-軌道相互作用能； $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$ ——离子中的电子自旋-自旋相互作用能； $\hat{\mathcal{H}}_N$ ——离子的电子壳层与核的相互作用能（如果后者具有磁偶极矩及电四极矩）； $\beta \mathbf{H} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) - g_N \beta_N \mathbf{H} \hat{\mathbf{I}}$ ——电子及核与外磁場的相互

作用能 (β 和 β_N —— 电子的及核的波尔磁子, H —— 外加磁场矢量, $\hat{L}$ 和 $\hat{S}$ —— 电子壳层的轨道矩和自旋, g_N —— 核旋磁比, $\hat{I}$ —— 核自旋)。对于铁族离子, 由各种相互作用所引起的分裂有下列的数量级:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_F &\sim 10^5 \text{ 厘米}^{-1}, \quad \hat{\mathcal{H}}_V \sim 10^3 \sim 10^4 \text{ 厘米}^{-1}, \\ \hat{\mathcal{H}}_{LS} &\sim 10^2 \text{ 厘米}^{-1}, \quad \hat{\mathcal{H}}_{SS} \sim 1 \text{ 厘米}^{-1}, \quad \hat{\mathcal{H}}_N \sim 10^{-2} \text{ 厘米}^{-1}.\end{aligned}$$

在数量级为 10^4 奥斯特的外磁场中, $\beta H(\hat{L} + 2\hat{S})$ 具有 1 (厘米) $^{-1}$ 的数量级, 而 $g_N \beta_N H \hat{I} \sim 10^{-3}$ 厘米 $^{-1}$ 。

用电子顺磁共振方法只能研究顺磁离子最低的一些能级, 在室温或较低温度下这些能级被占得很满, 这些能级包括距最低能级为几十或几百厘米 $^{-1}$ 的能级。能级结构依赖于离子的具体类型, 以及晶场的强度和对称性。

根据上述原因通常不研究与 $\hat{\mathcal{H}}_F$ 有关的高能级, 因为它们对下面一组能级的状态的影响可忽略不计。基态为 S -态 ($L=0$) 的离子例外。在这种情况下, 只有考虑到有 $\hat{\mathcal{H}}_F$ 的较高的本征态混入基态才能解释基态的分裂。最低一组能级的性质通常借助于某个简化了的哈密顿算符——称为“自旋哈密顿”来描述^[7]。自旋哈密顿方法能够避开关于各种相互作用对最低一组能级的结构及其相应状态的影响而要进行的繁杂的分析。尽管实际上每个状态是自由离子的自旋与轨道状态的复杂混合, 这一电子状态组仍然以唯一的量子数 S' 来描述。数值 S' 称为有效自旋, 使 $(2S' + 1)$ 等于最低一组能级的总数即可确定它。 S' 与真正的离子自旋 S 可能重合, 也可能不重合。

采用有效自旋的概念要预先假定可以把这一组 $(2S' + 1)$

一个能级看作是某个磁偶极子在外加磁场中相应的不同取向。但是此偶极子的有效磁矩可能不对应于“纯自旋”的数值。引入可以不等于自由自旋的 g 因子（等于 2.00229）的光谱劈裂因子正是考虑到了这种不对应。有效自旋的能级可能在沒有磁场时就分裂了。这些零场分裂的存在说明在自旋哈密顿量中除了描写偶极子与外场相互作用项以外，应当还有另外几项，例如表示磁电子与晶场之间的相互作用项，由于存在自旋-轨道耦合及其他形式的相互作用，这种相互作用是可能的。

由于本文只局限于这些有关电子顺磁共振现象的最一般的知识，我们给有兴趣的读者介绍一些有关此问题的专题论文〔8~12〕。

在研制红外波段及光波段激光放大器时，要利用晶体中顺磁离子的较高能级。

关于这些能级的知识可以用一般的光谱学方法来获得。

顺磁晶体的吸收谱线是极其复杂的，它们不仅依赖于顺磁离子的性质，而且还依赖于晶体中顺磁离子周围的特性。

置于立方对称晶格（或者与立方对称区别很小的晶格）中的铁族离子具有几个可见光波段的宽吸收带，它们与具有相同的自旋多重性的能级之间的跃迁相对应。此外，还经常观察到较弱的窄线，它们与具有不同的多重性的能级之间的跃迁相对应。带的位置与自由离子的光谱项无关。

稀土族元素的离子在红外和可见光区域通常具有窄线，它们略与自由离子光谱项之间的跃迁相对应。很多稀土族元素的离子都能够进行荧光辐射（ Eu^{2+} ， Gd^{3+} ， Tb^{3+} ， Sm^{2+} ，等等）。

由上所述，由于稀土族的离子与晶場相互作用較弱，因而鉄族离子晶場强度是中等的，所以不同过渡族离子的光譜有区别。

为了解釋含有鉄族离子晶体的順磁磁化率，很早以前就着手計算过晶体中順磁离子的能級分裂^[13~15]。最近由于研究含有各种过渡族离子的晶体的順磁共振及光譜，这些工作又得到了进一步发展^{[11], [16~18]}。在順磁晶体中所观察到的光頻跃迁，通常是在相同宇称的能級之間发生的。因此，电偶极子跃迁在很大程度上被禁止了。在某些稀土族离子中可观察到磁偶极子跃迁，而在鉄族离子晶体中則通常观察到电偶极子跃迁。此时禁戒部分被解除是由于晶場的非中心性（非对称性），或者是由于晶場的动力畸变，或者是由于順磁离子与晶格周圍离子的共价鍵的緣故。从研究順磁晶体的吸收光譜和熒光輻射所获得的知識，可以将量子无綫电物理的原理推广到光波段，从而制成了第一批固体光激射振荡器。

順磁晶体举例 現在我們来研究几种已經在激射放大器和振荡器中得到实际应用的順磁晶体。

将紅宝石作为微波順磁放大器的工作物质已得到了最广泛的应用。紅宝石是氧化鋁（ Al_2O_3 ）晶体中部分 Al^{3+} 离子被 Cr^{3+} 离子同型置换了的結晶体。

Cr^{3+} 离子在未填滿的 $3d$ -壳层有三个电子。在紅宝石晶体中一个鉻离子位于六个氧离子的包圍中，它們形成了具有强立方对称成分和弱的三角对称成分的电場。晶場的立方成分将离子的具有七重軌道退化度的基态能級 4F 分裂为两个三重項和一个单重項，而且后者有最低的能量。第二个（三

重的) 能級比这个最低能級大約高 $10^4(\text{厘米})^{-1}$ 左右。在三角对称晶場成分及自旋-軌道耦合的作用下, 相应于自旋值为 $S = 3/2$ 的基态能級的四重自旋退化度被解除, 而且組成帶有小的 $[約 0.4(\text{厘米})^{-1}]$ 零場分裂的两条克腊默斯(Kramers) 双重項。当加上外磁場时每个能級所剩下的双重克腊默斯退化将全部解除。

由四个自旋能級組成的一組低能級的性質是外加磁場强度以及它对于三重軸的取向的函数, 这个函数可以用下列自旋哈密頓量来描述:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]. \quad (4)$$

此处 $g_{\parallel}$ 和 $g_{\perp}$ ——在晶体三重軸的平行和垂直方向上的 g 因子; β ——玻尔磁子; $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ ——电子自旋 ($S = 3/2$) 在各座标軸 (z 軸沿晶体三重軸方向) 上的投影算符; H_x, H_y, H_z ——外磁場矢量 $\mathbf{H}$ 在这些軸上的投影; D ——三角对称晶場常数。

很多作者曾测定了自旋哈密頓量的常数值^[19~23]。現在引入最新测量的結果^[23]:

$$g_{\parallel} = 1.9840 \pm 0.0006,$$

$$g_{\perp} = 1.9867 \pm 0.0006,$$

$$D = -0.3831 \pm 0.0002(\text{厘米})^{-1}.$$

我們可以設磁場 $\mathbf{H}$ 位于 xz 平面上(即 $H_y = 0$), 这样并不妨碍我們研究的普遍性。为了簡化計算可以认为 $g_{\parallel} = g_{\perp} = g$ 。

令

$$g\beta H_{x,z} / |D| = h_{x,z},$$

我們將式 (4) 改写成下列形式:

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\left(\hat{S}_z^2 - \frac{5}{4}\right) + h(\cos \theta \cdot \hat{S}_z + \sin \theta \cdot \hat{S}_x), \quad (4a)$$

式中 θ ——外磁場与晶体三重軸之間的夾角; $h = \sqrt{h_x^2 + h_z^2}$ 。式 (4) 的本征值 E_i 与式 (4a) 的本征值 ε_i 以下列关系相联系:

$$E_i = |D| \varepsilon_{i0} \quad (5)$$

为求得能量本征值必須找出哈密頓量 (4a) 的矩陣元, 并且解下列行列式所确定的久期方程

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \varepsilon & a_{12} & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} - \varepsilon & a_{23} & 0 \\ 0 & a_{32} & a_{33} - \varepsilon & a_{34} \\ 0 & 0 & a_{43} & a_{44} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (46)$$

式中

$$\begin{aligned} a_{11} &= -1 - (3/2)h \cos \theta, \\ a_{22} &= 1 - (1/2)h \cos \theta, \\ a_{33} &= 1 + (1/2)h \cos \theta, \\ a_{44} &= -1 + (3/2)h \cos \theta, \\ a_{12} &= a_{21} = a_{34} = a_{43} = (\sqrt{3}/2)h \sin \theta, \\ a_{32} &= a_{23} = h \sin \theta. \end{aligned}$$

此处取算符 $\hat{S}_z$ 的本征函数做为波函数的基矢系統, 而且符号 1, 2, 3 和 4 分別对应于此算符的本征值 $M = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ 。从式 (46) 得到的算符 (4a) 的本征值的四次方程写成下式:

$$\begin{aligned} \varepsilon^4 - \varepsilon^2(2 + 2.5h^2) + 2\varepsilon h^2(3\cos^2\theta - 1) \\ + \frac{9}{16}h^4 - \frac{h^2}{2}(6\cos^2\theta - 1) + 1 = 0, \quad (6) \end{aligned}$$

此方程式是 h 的准二次方程:

$$h^4 - 2ah^2 + b = 0, \quad (6a)$$

式中

$$a = a_1 + a_2 \cos^2 \theta,$$

$$a_1 = (4/9)(5\varepsilon^2 + 4\varepsilon - 1),$$

$$a_2 = (8/3)(1 - 2\varepsilon),$$

$$b = (16/9)(\varepsilon^2 - 1)^2.$$

解方程式 (6) 可以得到在 θ 取各种角度时作为 ε 函数的 h 值。在图 1~图 3 上画有 $\theta = 0^\circ$, $54^\circ 44'$ 及 90° 的 ε 与 h 的关系曲线。应当注意, 图 2 中的曲线对横坐标轴具有对称性。

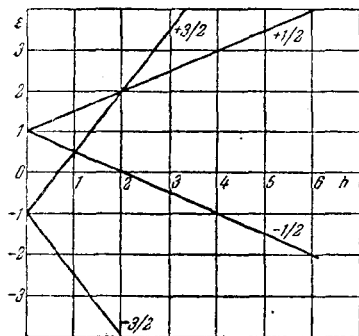


图 1 刚玉中 Cr^{3+} 离子的
能级 ($\theta = 0^\circ$)。

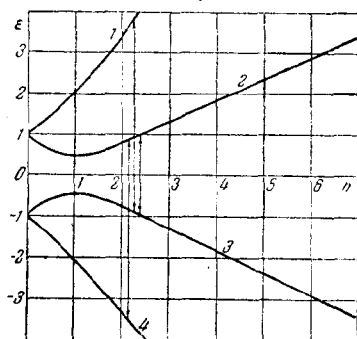


图 2 刚玉中 Cr^{3+} 离子的能级
($\theta = 54^\circ 44'$)。

在研制激射放大器时, 除能级结构以外还必须知道在各能级之间的感应跃迁几率。在能级 j 与 k 之间的感应跃迁几率正比于算符 $H_1 \hat{\mu}$ 矩阵元的平方 (其中 H_1 ——微波磁场强度矢量, $\hat{\mu} = g\beta \hat{S}$ ——离子磁矩), 并可以表示成下式:

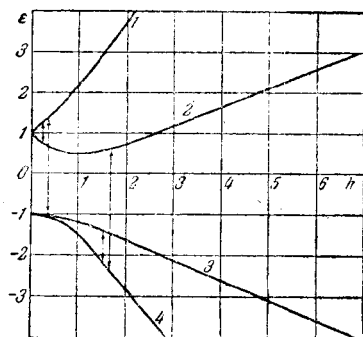


图3 刚玉中 Cr^{3+} 离子的能级 ($\theta = 90^\circ$)。

$$\begin{aligned}
 W_{jk} &= \frac{4\pi^2}{h^2} |\langle j | \mathbf{H} \hat{\mathbf{u}} | k \rangle|^2 g(\nu) \\
 &= \frac{4\pi^2 g^2 \beta^2}{h^2} |\langle j | \mathbf{H}_1 \hat{\mathbf{S}} | k \rangle|^2 g(\nu), \quad (7)
 \end{aligned}$$

式中 $g(\nu)$ — 线型因子 $\left(\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1 \right)$ 。因此,

$$\begin{aligned}
 W_{jk} &\sim |\langle j | \mathbf{H}_1 \hat{\mathbf{S}} | k \rangle|^2 = |H_{1x} \langle j | \hat{\mathbf{S}}_x | k \rangle \\
 &+ H_{1z} \langle j | \hat{\mathbf{S}}_z | k \rangle|^2 + |H_{1y} \langle j | \hat{\mathbf{S}}_y | k \rangle|^2, \quad (8)
 \end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned}
 \langle j | \hat{\mathbf{S}}_z | k \rangle &= -\frac{3}{2} c_{j1}^* c_{k1} - \frac{1}{2} c_{j2}^* c_{k2} \\
 &+ \frac{1}{2} c_{j3}^* c_{k3} + \frac{3}{2} c_{j4}^* c_{k4}, \\
 \langle j | \hat{\mathbf{S}}_x | k \rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} (c_{j1}^* c_{k2} + c_{j2}^* c_{k1} + c_{j3}^* c_{k4} \\
 &+ c_{j4}^* c_{k3}) + c_{j2}^* c_{k3} + c_{j3}^* c_{k2},
 \end{aligned}$$