

高浓度 Er^{3+} 掺杂 $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 晶体的吸收光谱与晶体场模型研究*

高进云 孙敦陆[†] 罗建乔 李秀丽 刘文鹏 张庆礼 殷绍唐

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031)

(2014年1月19日收到; 2014年2月26日收到修改稿)

采用提拉法生长出了高浓度掺铒(35 at%) 钇钪镓石榴石($\text{Er} : \text{YSGG}$)激光晶体. 测试了该晶体在340—1700 nm 波段内的吸收光谱, 对其中 Er^{3+} 的实验能级进行了分析指认. 用 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 的102个实验 Stark 能级, 拟合了它的自由离子参数和晶体场参数, 均方根误差(拟合精度) σ 为 10.34 cm^{-1} . 结果表明, 参数化 Stark 能级的拟合结果与实验光谱符合得较好. 将拟合得到的 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 实验结果与文献中已报道 $\text{Er} : \text{YAG}$ 的自由离子参数和晶体场参数进行了比较. 指出 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 具有较强的晶体场相互作用或许是其激光效率较高的主要原因之一.

关键词: $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 晶体, 吸收光谱, 晶体场模型, 能级拟合

PACS: 42.70.-a, 81.10.-h, 71.70.Ch, 75.10.Dg

DOI: 10.7498/aps.63.144205

1 引言

Er^{3+} 是一种优良的稀土激活离子, 它是由 Er 原子(外层电子分布为 $4f^{12}6s^2$) 的 4f 电子层失去一个电子和 6s 电子层失去两个电子所形成的, 基态的电子结构为 $4f^{11}$, 离子半径为 0.88 \AA . Er 离子在可见光波段和红外波段可以发射 489 nm, 550 nm, 1.54 μm 和 2.7—3.0 μm 波长的激光, 分别对应于 $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 的跃迁. Er 离子激光操作方便, 在激光测距、激光通讯、激光医疗等领域有着广泛的应用^[1-5].

高浓度 Er 掺杂 (30 at%—50 at%) 的钇钪镓石榴石 (YSGG) 激光晶体可以产生 2.7—3.0 μm 的中红外激光输出. 首先, 由于这个波段处于水的强吸收区, 因此在生物医学中已有了广泛的应用; 其次, 由于在太空中水汽含量大量减少, 因此 2.7—3.0 μm 波段激光可以直接用于太空军事及

科研; 第三, 2.7—3.0 μm 激光还可以作为光参量振荡的光源, 泵浦非线性光学晶体 ZnGeP_2 等, 实现 3—15 μm 的中远红外激光输出^[6-9]. 鉴于上述几个方面的重要应用, 作为核心部件的激光晶体 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 自然成为了人们关注的热点.

近几十年来, 参数化晶体场模型被广泛应用于各种激活离子掺杂的石榴石结构晶体, 参数化哈密顿项包括库仑相互作用、自旋轨道相互作用、晶体场相互作用以及组态相互作用等. 1967年, Weber^[10] 报道了 Er^{3+} 掺杂 LaF_3 的辐射和非辐射衰减的特性; 1998年, Gruber 等^[11] 报道了 Er^{3+} 掺杂 YAG 和 YSAG 的能级计算和晶体场分析; 段昌奎等^[12] 报道了 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂 YAP 的 UV 光谱和晶体场模型分析; 随后 Rudowicz 等^[13] 报道了稀土化合物的晶体场参数及其多重态能级拟合方法.

本文报道采用提拉法生长的 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 激光晶体, 并测试了其波长为 340—1700 nm 的吸收光谱. 通过吸收光谱的能级指认, 对 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 晶体进行了能级拟合, 获得了自由离子参数和晶体场参

* 国家自然科学基金(批准号: 51172236, 91122021, 51272254, 61205173, 50932005) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dlsun@aiofm.ac.cn

数,并分析了获得的15个多重态能级.

2 实验

按照Er³⁺掺杂浓度35 at%的Er_{1.05}Y_{1.95}Sc₂-Ga₃O₁₂剂量比例,称量高纯度的Y₂O₃(纯5 N),Ga₂O₃(4 N),Sc₂O₃(4 N)和Er₂O₃(5 N),其中Ga过量2 wt%用于补偿晶体生长过程中的挥发.将约600 g原料充分混合后压制成为圆盘状,在1250 °C高温下烧结48 h,获得了Er:YSGG多晶料.将多晶原料装入Φ60 mm的坩埚锅中,在上称重中频感应加热单晶炉进行晶体生长,生长气氛为氮气,生长方向为⟨111⟩.当晶体生长达到需要的长度后,将晶体提拉出液面,以20—30 °C/h的速率降至室温.

将生长出的Er:YSGG晶体在1500 °C退火72 h,垂直⟨111⟩生长方向切割,双面抛光成厚度为2 mm的薄片,然后在型号为Perkin-Elmer Lambda-950的吸收光谱仪上测试其吸收光谱,波长测量范围为340—1700 nm.

3 计算模型

所用的晶体场拟合方法是Reid开发的在Linux系统中运行的f-shell拟合程序.在晶体中掺杂钪离子的复杂能级机制是由一系列相互作用来描述的,这种模型称为参数化模型.参数化模型中的哈密顿量可以写为

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_{CF}, \quad (1)$$

此处 \hat{H}_A 表示为原子哈密顿量, \hat{H}_{CF} 表示为晶体场相互作用哈密顿量. \hat{H}_A 可以具体表示为如下表式:

$$\begin{aligned} \hat{H}_A = & E_{\text{avg}} + \sum_{k=2,4,6} F^k \hat{f}_k + \xi \hat{A}_{\text{SO}} \\ & + \alpha \hat{L}(\hat{L} + 1) + \beta \hat{G}(G_2) + \gamma \hat{G}(R_7) \\ & + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i \hat{t}_i + \sum_{j=0,2,4} M^j \hat{m}_j \\ & + \sum_{k=2,4,6} P^k \hat{p}_k, \end{aligned} \quad (2)$$

式中, E_{avg} 为中心势场的单电子部分;库仑相互作用 $F^k f_k$ ($k = 2, 4, 6$)是用Slater积分来描述的,其中 F^k 和 f_k 分别为其径向部分和角向部分; ξ 和 A_{SO} 分别为自旋轨道相互作用的径向部分和角向部分; α , β 和 γ 为两体相互作用参数, $G(G_2)$

和 $G(R_7)$ 分别为群 G_2 和 R_7 的Casimir算符; $T^i t_i$ ($i = 2, 3, 4, 6, 7, 8$)描述的是三体组态相互作用,其中 T^i 和 t_i 分别为参数和算符;高阶的磁自旋和自旋轨道相互作用分别用 M^j ($j = 0, 2, 4$)和 P^k ($k = 2, 4, 6$)来表示,其对应的算符分别用 m_j 和 p_k 来表示.其中这些参数满足如下关系: $M^2 = 0.56M^0$, $M^4 = 0.38M^0$ 和 $P^4 = 0.75P^2$, $P^6 = 0.5P^2$ [14,15].

晶体场相互作用哈密顿量 \hat{H}_{CF} 可以展开为

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)}, \quad (3)$$

式中, B_q^k 为晶体场参数, $C_q^{(k)}$ 为球张量算符; k 和 q 为对称性数值,并且它们的值为 $k = 2, 4, 6$ 以及 $q = -k \leq q \leq k$ [16].对于Er³⁺掺杂在石榴石晶体中的 D_2 对称格位,晶体场相互作用哈密顿量可以表示为

$$\begin{aligned} \hat{H}_{CF}(D_2) = & B_0^2 C_0^2 + B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) \\ & + B_0^4 C_0^4 + B_2^4 (C_{-2}^4 + C_2^4) \\ & + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) \\ & + B_0^6 C_0^6 + B_2^6 (C_{-2}^6 + C_2^6) \\ & + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) \\ & + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6), \end{aligned} \quad (4)$$

D_2 对称格位有九个晶体场参数[17].

对于稀土离子,确定了上述晶场哈密顿的独立参数 B_q^k ,就可以和其余20个自由离子参数一起作为拟合参量对实验光谱的能级进行拟合计算,从而得到这些参量值、各能级及其本征函数.通常需要反复进行最小二乘法拟合过程,具体步骤如下:1)估计所考虑系统的晶体场参数初值;2)用估计的或者先前计算的晶体场参数值来构建能量矩阵;3)对能量矩阵对角化得到本征值,其与能级的估计位置相对应;4)建立实验和计算能级间的一一对应关系;5)固定能量矩阵的特征向量,确定参数值使得实验和计算间的能级值最小平方差值之和最小;6)运用由5)得到的系列晶体参数值,并返回至步骤2),继续重复步骤2)—5),直至认为计算和实验能级符合得足够好.

拟合精度用均方根误差来表示,定义为[14]

$$\sigma = \left(\frac{\sum (E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}})^2}{N - P} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

其中 E_{exp} 与 E_{calc} 分别为实验与计算能级, N 和 P 分别为能级的数目和拟合参数的数目.

运用 f-shell 程序进行晶体场拟合时应注意根据实际情况调整实验能级指认, 修改指认的实验能级文件, 根据实验数据的个数调整 (扩大和缩小) 拟合参数的个数, 运行步骤 5) 调整拟合参数反复拟合, 将上一次拟合得到的参数值赋到 REcf.it.dat 和 REcf.dat 文件中, 重新运行步骤 3)–5) 的命令, 反复拟合, 直至达到的均方根误差最小. 张庆礼等^[18]在 2010 年报道了一种通过能量表达式对所求参数求导的方法, 依据实验能级拟合得到所求的哈密顿参数.

在运用 f-shell 对三价稀土离子能级拟合时, 如果实验数据非常有限, 却有多理论拟合参数, 这时就需要有效精炼参数和限制拟合参数的个数. 如只允许 F^k 和 ζ 随着晶体场参数自由变化, 保持其他自由离子参数值固定. 如果实验数据点比较多, α, β, γ 也可以进行拟合使其自由变化, 当保持 M^2, M^4 对 M^0 及 P^4, P^6 对 P^2 为固定比例时, M^0 和 P^2 可以自由地变化.

通过拟合得到晶体场参数后, 可以用 Auzel 和 Malta^[19] 提出的晶体场强度计算理论来计算 Er^{3+} 掺杂到石榴石晶体 YSGG 中的晶体场强度, 计算公式如下:

$$N_v = \left(\sum_{k,q} \frac{4\pi}{2k+1} |B_q^k|^2 \right)^{1/2}. \quad (6)$$

4 结果与讨论

4.1 光谱分析

室温下 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 晶体的吸收光谱如图 1. (${}^4\text{I}_{13/2}$ 的多重态能级)、图 2 (${}^4\text{I}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 的多重态能级)、图 3 (${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ 和 ${}^2\text{H}(2)_{11/2}$ 的多重态能级)、图 4 (${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^2\text{G}_{9/2}$, ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^2\text{K}_{15/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$ 和 ${}^4\text{G}_{7/2}$ 的多重态能级), 图中横坐标代表波长, 纵坐标代表吸收谱的强度.

图 1 中最强的吸收峰位于 1524.9 nm (6558 cm^{-1}) 处, 这个吸收峰来自于 ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ($Z_1 \rightarrow Y_1$) 的跃迁. 然而吸收谱的最强峰右侧还有一些相对较弱的峰, 这些峰位于 1532.3 nm (6526 cm^{-1}), 1537.5 nm (6504 cm^{-1}), 1549.2 nm (6455 cm^{-1}), 1613.7 nm (6197 cm^{-1}), 1624.7 nm (6155 cm^{-1}), 1645.8 nm (6076 cm^{-1}) 和 1661.1 nm (6020 cm^{-1}), 它们是从 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 的多重态跃迁到 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 的 Y_1 (6558 cm^{-1}) 处, 从而确定了 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 的

多重态能级如下: $Z_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$, $Z_2 = 32 \text{ cm}^{-1}$, $Z_3 = 54 \text{ cm}^{-1}$, $Z_4 = 103 \text{ cm}^{-1}$, $Z_5 = 361 \text{ cm}^{-1}$, $Z_6 = 403 \text{ cm}^{-1}$, $Z_7 = 482 \text{ cm}^{-1}$ 和 $Z_8 = 538 \text{ cm}^{-1}$. 同样地, 图 2 为 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 多重态能级跃迁至 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{9/2}$; 图 3 为 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 多重态能级跃迁至 ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ 和 ${}^2\text{H}(2)_{11/2}$; 图 4 为 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 多重态能级跃迁至 ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^2\text{G}_{9/2}$, ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^2\text{K}_{15/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$ 和 ${}^4\text{G}_{7/2}$. 其各个多重态的能级位置和跃迁指认情况列于表 1 中.

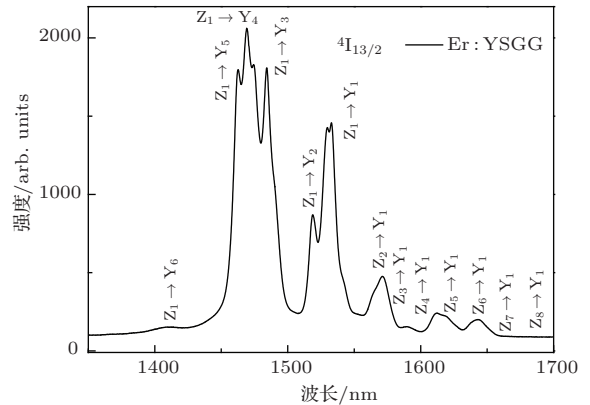


图 1 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 在室温下 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 多重态的吸收光谱

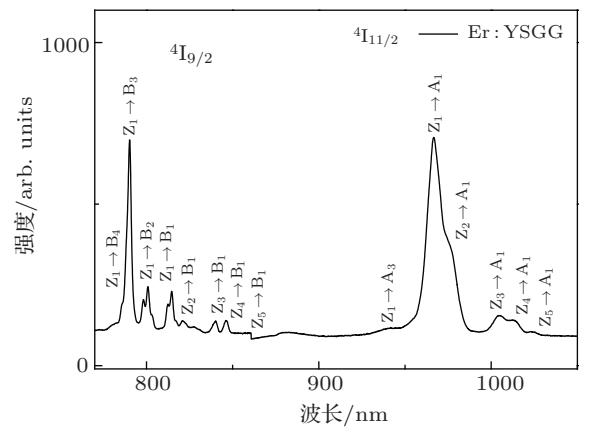


图 2 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 在室温下 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 多重态的吸收光谱

4.2 能级拟合计算

在用参数化晶体场能级拟合中, 可以从文献^[20]中选取自由离子参数和晶体场参数作为 $\text{Er} : \text{YSGG}$ 的初始参数. 另外, 在 4.1 中通过吸收光谱的跃迁指认分别确定了 102 个实验能级. 然后用 f-shell 程序拟合了 Er^{3+} 离子在 YSGG 中的实验能级, 拟合结果列于表 2.

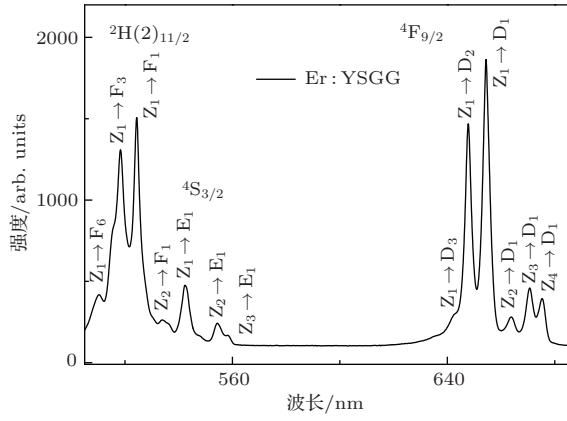


图3 Er : YSGG 在室温下 $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ 和 $^2H(2)_{11/2}$ 多重态的吸收光谱

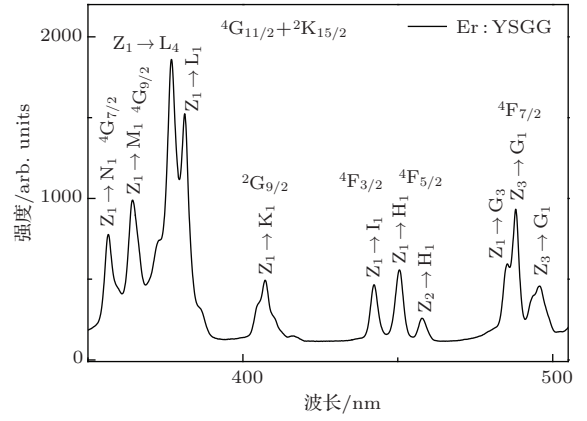


图4 Er : YSGG 在室温下 $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2K_{15/2}$, $^4G_{9/2}$ 和 $^4G_{7/2}$ 多重态的吸收光谱

表1 Er : YSGG 激光晶体的吸收光谱跃迁峰值指认

$2S+1L_J$	λ/nm	E/cm^{-1}	跃迁	$2S+1L_J$	λ/nm	E/cm^{-1}	跃迁	
$^4I_{13/2}$	1524.9	6558	$Z_1 \rightarrow Y_1$	$^2H(2)_{11/2}$	525.5	19030	$Z_1 \rightarrow F_4$	
	1517.5	6590	$Z_1 \rightarrow Y_2$		524.4	19068	$Z_1 \rightarrow F_5$	
	1513.3	6608	$Z_1 \rightarrow Y_3$		—	—	$Z_1 \rightarrow F_6$	
	1474.9	6780	$Z_1 \rightarrow Y_4$		$^4F_{7/2}$	485.5	20596	$Z_1 \rightarrow G_1$
	1470.2	6802	$Z_1 \rightarrow Y_5$			484.1	20657	$Z_1 \rightarrow G_2$
	1458.4	6857	$Z_1 \rightarrow Y_6$			—	—	$Z_1 \rightarrow G_3$
	1450.3	6895	$Z_1 \rightarrow Y_7$			—	—	$Z_1 \rightarrow G_4$
$^4I_{11/2}$	975.8	10248	$Z_1 \rightarrow A_1$	$^4F_{5/2}$	448.8	22280	$Z_1 \rightarrow H_1$	
	—	—	$Z_1 \rightarrow A_2$		448.4	22301	$Z_1 \rightarrow H_2$	
	966.2	10350	$Z_1 \rightarrow A_3$		446.7	22385	$Z_1 \rightarrow H_3$	
	965.0	10363	$Z_1 \rightarrow A_4$		$^4F_{3/2}$	440.9	22679	$Z_1 \rightarrow I_1$
	960.9	10407	$Z_1 \rightarrow A_5$			440.2	22715	$Z_1 \rightarrow I_2$
	—	—	$Z_1 \rightarrow A_6$		$^2G_{9/2}$	—	—	$Z_1 \rightarrow K_1$
$^4I_{9/2}$	813.1	12299	$Z_1 \rightarrow B_1$	417.0		23978	$Z_1 \rightarrow K_2$	
	—	—	$Z_1 \rightarrow B_2$	415.2	24087	$Z_1 \rightarrow K_3$		
	794.3	12590	$Z_1 \rightarrow B_3$	413.6	24176	$Z_1 \rightarrow K_4$		
	790.1	12656	$Z_1 \rightarrow B_4$	—	—	$Z_1 \rightarrow K_5$		
	785.1	12738	$Z_1 \rightarrow B_5$	$^4G_{11/2}+$	371.9	26887	$Z_1 \rightarrow L_1$	
$^4F_{9/2}$	653.6	15301	$Z_1 \rightarrow D_1$		371.0	26956	$Z_1 \rightarrow L_2$	
	651.8	15342	$Z_1 \rightarrow D_2$	—	—	$Z_1 \rightarrow L_3$		
	649.6	15394	$Z_1 \rightarrow D_3$	$^2K_{15/2}$	367.4	27220	$Z_1 \rightarrow L_4$	
	646.0	15479	$Z_1 \rightarrow D_4$		365.8	27337	$Z_1 \rightarrow L_5$	
	—	—	$Z_1 \rightarrow D_5$		—	—	$Z_1 \rightarrow L_6$	
$^4S_{3/2}$	543.2	18409	$Z_1 \rightarrow E_1$	$^4G_{9/2}$	364.3	27449	$Z_1 \rightarrow M_1$	
	541.5	18468	$Z_1 \rightarrow E_2$		363.2	27535	$Z_1 \rightarrow M_2$	
$^2H(2)_{11/2}$	530.5	18849	$Z_1 \rightarrow F_1$	$^4G_{7/2}$	362.5	27588	$Z_1 \rightarrow M_3$	
	528.0	18938	$Z_1 \rightarrow F_2$		348.3	28710	$Z_1 \rightarrow N_1$	
	—	—	$Z_1 \rightarrow F_3$		—	—	$Z_1 \rightarrow N_2$	

表2 Er : YSGG 激光晶体的能级拟合计算

$2S+1L_J$	Er : YSGG 的能级			$2S+1L_J$	Er : YSGG 的能级				
	$E(\text{calc.})$	$E(\text{exp.})$	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$		$E(\text{calc.})$	$E(\text{exp.})$	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$		
$^4I_{15/2}$	-5.29	0	5.29	$^2H(2)_{11/2}$	18867.91	18849	-18.91		
	19.71	32	12.29		18884.62	—	—		
	66.76	54	-12.76		18917.44	18938	20.56		
	95.63	103	7.37		19031.49	19030	-1.49		
	365.82	361	-4.82		19061.89	—	—		
	401.10	403	1.90		19067.07	19068	0.93		
	496.98	482	-14.98		$^4F_{7/2}$	20604.71	20596	-8.71	
524.35	538	13.65	20643.85	20657		13.15			
$^4I_{13/2}$	6564.73	6558	-6.73	$^4F_{5/2}$	20728.41	—	—		
	6591.68	6590	-1.68		20765.44	—	—		
	6621.50	6608	-13.5		22274.06	22280	5.94		
	6770.75	6780	9.25		22310.33	22301	-9.33		
	6809.60	6802	-7.60		22385.57	22385	-0.57		
	6870.79	6857	-13.79		$^4F_{3/2}$	22670.20	22679	8.80	
	6882.84	6895	12.16			22711.83	22715	3.17	
$^4I_{11/2}$	10240.06	10248	7.94	$^2G_{9/2}$	23730.97	—	—		
	10268.67	—	—		23974.41	23978	3.59		
	10344.49	10350	5.51		24031.84	—	—		
	10369.78	10363	-6.78		24089.60	24087	-2.60		
	10396.21	10407	10.79		24181.06	24176	-5.06		
	10409.90	—	—		$^4G_{11/2+}$	25603.95	—	—	
	12300.71	12299	-1.71			26895.81	26887	-8.81	
$^4I_{9/2}$	12507.75	—	—	—	26945.01	26956	10.99		
	12586.27	12590	3.73	$^2K_{15/2}$	27112.37	—	—		
	12667.19	12656	-11.19		27221.05	27220	-1.05		
	12740.29	12738	-2.29		27341.48	27337	-4.48		
	$^4F_{9/2}$	15295.08	15301		5.92	...	—	—	
		15356.53	15342		-14.53	$^4G_{9/2}$	27451.35	27449	-2.35
		15379.27	15394		14.73		27545.20	27535	10.20
15470.02		15479	8.98		27579.46		27588	8.54	
15546.13		—	—	...	—		—		
$^4S_{3/2}$	18416.16	18409	-7.16	$^4G_{7/2}$	28707.58		28710	2.42	
	18469.17	18468	-1.17		...	—	—		

从表2可见,所有的能级都拟合得较好,即实验能级和拟合计算能级的差值大多数都在 20 cm^{-1} 以下,大于 20 cm^{-1} 的只有一个能级 18938 cm^{-1} ,而且其他的Stark能级差值都在 15 cm^{-1} 以下.拟

合的均方根误差为 10.34 cm^{-1} ,因此,Er : YSGG 的能级拟合计算非常理想.

在拟合过程中,20个自由离子参数中的10个参数可以独立变化,这10个自由离子参数为 E_{avg} ,

$F^2, F^4, F^6, \xi, \alpha, \beta, \gamma, M^0$ 和 P^2 . 另外6个三体相互作用参数 $T^2, T^3, T^4, T^6, T^7, T^8$ 设定不变, 还有4个参数 M^2, M^4 和 P^4, P^6 分别与 M^0 和 P^2 满足条件 $M^2 = 0.56M^0, M^4 = 0.38M^0$ 以及 $P^4 = 0.75P^2, P^6 = 0.50P^2$. 通过晶体场能级拟合, 我们确定了102个Stark能级, 其中包括7个L-S耦合得到的15个J的多重态. 我们把拟合得到Er: YSGG和文献[20]报道Er: YAG的自由离子参数和晶体场参数值列于表3.

表3 Er³⁺ 掺杂在 YSGG 以及 YAG 基质中哈密顿参数的对比

参数	Er : YSGG/cm ⁻¹	Er : YAG/cm ⁻¹
E_{avg}	35720(141)	35831
F^2	99672(324)	100436
F^4	70822(402)	72346
F^6	49896(543)	49351
ξ	2343 (12)	2354
α	18.6(0.4)	28.68
β	-654(12)	-825
γ	1946(98)	1622
T^2	[546]	640
T^3	[38.9]	40
T^4	[88]	73
T^6	[-347]	-369
T^7	[367]	330
T^8	[349]	564
M	3.55(1.32)	5.88
P	598(65)	760
B_0^2	-339(49)	385
B_2^2	-121(11)	78
B_0^4	-163(18)	-140
B_2^4	-1612(44)	-1455
B_4^4	-911(26)	-872
B_0^6	-997(43)	-1165
B_2^6	-435(21)	-253
B_4^6	439(36)	432
B_6^6	-659(17)	-401
Σ	10.34	14.4
N_v	2627	2478

从表3中可见, Er³⁺ 掺杂在 YSGG 和 YAG 基质中的自由离子参数很接近. 然而晶体场参数却相

差很大, 这是因为晶体场参数的值一般与所处晶体的键长、键角以及配体的环境特性有关. 从表3中还可以看到, Er³⁺ 掺杂在 YSGG 和 YAG 基质中的晶体场参数 B^4 和 B^6 很接近而 B^2 相差很大, 这是因为晶体场参数 B^4 和 B^6 受最近邻配体离子的影响很大, 而与次近邻以及更远的配体离子基本无关, 然而晶体场参数 B^2 受最近邻的配位离子和次近邻的以及更远的配位离子影响都很大.

依据晶体场参数, 利用(6)式来计算晶体场强度值 N_v , 结果列于表3中. Er³⁺ 离子的6阶晶体场参数在 YSGG 基质中对晶体场强度的贡献强于在 YAG 基质中, 可能会导致 Er³⁺ 离子在 YSGG 基质中的邻近离子比在 YAG 基质中更接近. 因此, 在 YSGG 基质中, 这些邻近离子对总晶体场的贡献比在 YAG 基质中更大, 这可以从表3的计算结果得到证实. 因此, Er³⁺ 离子在 YSGG 基质中的晶体场强度 N_v 值比在 YAG 基质中的 N_v 值更大. 也就是说, Er³⁺ 离子在 YSGG 基质中有相对更强的晶体场相互作用. 这个结论或许是 Er: YSGG 晶体的激光效率高于 Er: YAG 晶体的主要原因之一.

5 结 论

采用提拉法生长了高浓度掺铒的钇钪镓石榴石 (Er: YSGG) 激光晶体, 测试了340—1700 nm 波段内的吸收光谱, 并分析指认了它的实验能级. 用 Er: YSGG 的102个实验Stark能级, 拟合了其自由离子参数和晶体场参数, 均方根误差 (拟合精度) σ 为 10.34 cm⁻¹. 结果表明, 参数化Stark能级的拟合结果与实验光谱符合得较好. 最后比较了拟合得到的 Er: YSGG 与文献中报道的 Er: YAG 的自由离子参数和晶体场参数, 发现 Er: YSGG 有更强的晶体场相互作用, 指出较强的晶体场相互作用或许是 Er: YSGG 晶体的激光效率高于 Er: YAG 晶体的主要原因之一.

参考文献

- [1] Sun D L, Luo J Q, Zhang Q L, Xiao J Z, Xu J Y, Jiang H H, Yin S T 2008 *J. Lumin.* **128** 1886
- [2] Nakazawa E, Shionoya S 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 1710
- [3] Sun D L, Luo J Q, Zhang Q L, Xiao J Z, Liu W P, Wang S F, Jiang H H, Yin S T 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 669
- [4] Stokowski S E, Randles M H, Morris R C 1988 *IEEE J. Quantum Elect.* **24** 934

- [5] Wang Y, You Z Y, Li J F, Zhu Z J, Ma E, Tu C Y 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 215406
- [6] Kim K H, Venable D D, Brown L A, Lee J H 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2841
- [7] Sun D L, Luo J Q, Xiao J Z, Zhang Q L, Jiang H H, Yin S T, Wang Y F, Ge X W 2008 *Appl. Phys. B* **92** 529
- [8] Zharikov E V, Kuratev I I, Laptev V V, Naselskii S P, Ryabov A I, Toropkin G N, Shestakov A V, Shcherbakov I A 1984 *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser.* **48** 103
- [9] Lei Y Q, Song H W, Yang L M, Yu L X, Liu Z X, Pan G H, Bai X, Fan L B 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 74710
- [10] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **157** 262
- [11] Gruber J B, Hills M E, Morrison C A, Turner G A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8564
- [12] Duan C K, Tanner P A, Makhov V N, Kirm M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195130
- [13] Rudowicz C, Chua M, Reid M F 2000 *Physica B* **291** 327
- [14] Christiane G W, Koen B 1996 In: Gschneidner K A, Eyring L (ed) *Handbook on The Physics and Chemistry of Rare Earths* (Amsterdam, New York, Oxford: North-holland Publishing Company) **23** pp143–152
- [15] Karbowiak M, Edelstein N M, Drozdzyński J, Kossowski K 2002 *Chem. Phys.* **277** 362
- [16] Xia S D 1994 *Group Theory and Spectroscopy* (Beijing: Science Press) pp262–283
- [17] Newman D J, Ng Betty 2000 *Crystal Field Handbook* (Cambridge: Cambridge University Press) pp43–46
- [18] Zhang Q L, Ning K J, Xiao J, Ding L H, Zhou W L, Liu W P, Yin S T, Jiang H H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087501
- [19] da Gama A A S, da Sa Gilberto F 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 2583
- [20] Devi A R, Jayasankar C K, Reid M F 1994 *J. Alloys Comp.* **207** 74

Absorption spectra and crystal-field modeling of Er³⁺ doped in Y₃Sc₂Ga₃O₁₂ crystal*

Gao Jin-Yun Sun Dun-Lu[†] Luo Jian-Qiao Li Xiu-Li Liu Wen-Peng
Zhang Qing-Li Yin Shao-Tang

(The Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Province, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 19 January 2014; revised manuscript received 26 February 2014)

Abstract

Er³⁺-doped Y₃Sc₂Ga₃O₁₂ (Er : YSGG) single crystal is grown by Czochralski method successfully, and the absorption spectra are measured in a wider spectral wavelength range (340–1700 nm). The experimental energy levels are analyzed and identified. The free-ion and crystal-field parameters are fitted by the experimental energy levels with a root mean square deviation of 10.34 cm⁻¹, and 102 Stark energy levels of Er³⁺ in YSGG host crystals are assigned. It indicates that the fitting results of Stark energy levels are more satisfactory with the experimental spectra. Finally, the fitting results of free-ion and crystal-field parameters are compared with those already reported of Er : YAG crystal. A conclusion is drawn that the Er : YSGG has higher laser efficiency than Er : YAG, which may result from Er : YSGG that has a strong crystal field interaction.

Keywords: Er³⁺ : Y₃Sc₂Ga₃O₁₂ crystal, absorption spectrum, crystal-field calculation, energy levels fitting

PACS: 42.70.-a, 81.10.-h, 71.70.Ch, 75.10.Dg

DOI: 10.7498/aps.63.144205

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51172236, 91122021, 51272254, 61205173, 50932005).

† Corresponding author. E-mail: dlsun@aiofm.ac.cn