

数据论文

Nd³⁺:GdScO₃ 晶体场能级及拟合分析*

樊颖¹⁾²⁾³⁾ 张庆礼²⁾³⁾† 高进云²⁾³⁾ 高宇茜²⁾³⁾⁴⁾ 黄磊²⁾³⁾⁴⁾ 刘耀²⁾³⁾⁴⁾

1) (安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601)

2) (中国科学院合肥物质科学研究院, 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)

3) (先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230037)

4) (中国科学技术大学, 合肥 230022)

(2023 年 9 月 12 日收到; 2023 年 10 月 8 日收到修改稿)

采用提拉法生长出了钕掺杂钪酸钪晶体 (Nd³⁺:GdScO₃), 通过低温吸收光谱和室温发射光谱, 对其中 Nd³⁺ 的实验能级进行分析指认, 确定了 Nd³⁺:GdScO₃ 的 66 个实验 Stark 能级, 拟合了其自由离子参数和晶体场参数, 拟合均方根误差为 13.17 cm⁻¹. 与 Nd³⁺:YAP 和 Nd³⁺:YAG 相比, Nd³⁺:GdScO₃ 的晶场强度较弱. 弱的晶体场强度有可能是 Nd³⁺:GdScO₃ 晶体具有优良激光特性的原因之一. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.15702> 中访问获取.

关键词: Nd³⁺:GdScO₃ 晶体, 晶体场参数, 能级拟合**PACS:** 42.70.-a, 81.10.-h, 71.70.Ch, 75.10.Dg**DOI:** 10.7498/aps.73.20231475

1 引言

Nd³⁺(4f³) 作为激活离子, 具有理想的激光四能级系统, 其基态与激发态的能级相差约 2000 cm⁻¹, 具有较低的激光阈值^[1]; 另外 Nd³⁺ 掺杂到不同的晶体中一般都具有合适的吸收与发射截面, 其 808 nm 附近的吸收与当前商业化 InGaAs 半导体激光器匹配, 适用于 LD 泵浦, 因此 Nd³⁺ 掺杂的激光晶体材料一直被广泛研究与应用^[2,3].

GdScO₃ 晶体具有钙钛矿结构, 属于正交系, 空间群为 *Pnma* (No. 62)^[4]. 由于 Sc³⁺ 和 Gd³⁺ 离子的无序分布, 不同的阳离子位可以被掺杂离子取代, 这表明 GdScO₃ 晶体具有较高的结构畸变容忍度^[5]. 与其他氧化物晶体相比, GdScO₃ 晶体具有较低的声子能量约为 452 cm⁻¹, 这降低了相邻能级

之间的非辐射弛豫, 具有较强的热稳定性^[6]. 与正铝酸盐相比, GdScO₃ 晶体在结构上更加无序, 因此可预期其具有更大的光谱展宽^[7]. 另外, GdScO₃ 晶体的双折射较大, 作为激光材料时, 自然双折射应大于热致双折射而占主导地位, 可消除由于热致双折射带来的不利影响, 如热退偏损耗等^[8], 因此引起越来越多研究者的关注. 1972 年, Arsenev 等^[9]首次采用光学浮区法制备得到了 Nd³⁺:GdScO₃ 单晶, 给出其晶格常数, 并在 4.2, 77 与 290 K 下测试其吸收光谱且指认出了部分能级. Amanyan 等^[10]采用提拉法成功生长出 Nd³⁺:GdScO₃ 单晶, 分别研究了其在 77 K 和室温下的吸收和荧光光谱特性, 表明 Nd³⁺:GdScO₃ 相比石榴石晶体而言, 在室温下具有较大的线宽与较大的局部低对称性畸变. Zhang 等^[11]研究了不同偏振方向 Nd³⁺:GdScO₃ 晶体的连续激光性能, 在 1085.3 nm 处, 获得最大

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFB3605700)、国家自然科学基金 (批准号: 52272011, 11875248)、中国科学院青年创新促进会 (批准号: 2023463) 和安徽省实验室重点基金 (批准号: AHL20220ZR04) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zql@aiofm.ac.cn

输出功率为 1.71 W, 斜效率为 41.5% 的连续激光. 此外, Cr^{3+} [7], Er^{3+} [12], Dy^{3+} [13], Yb^{3+} [14], Ho^{3+} [15] 和 Pr^{3+} [16] 掺杂 GdScO_3 的光谱与激光性能也有相应的研究, 因此 GdScO_3 晶体具有作为激光晶体基质材料的应用前景. 然而关于 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体晶场能级拟合以及晶体场参数的研究尚未见报道.

对于掺杂的三价稀土离子的晶体, 稀土离子的能级结构与其发光特性相关, 所以研究其能级结构十分必要. 近几十年来, 参数化晶体场模型被广泛应用于各种稀土离子掺杂的石榴石结构晶体[17]. 其中, 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. Duan 等[18] 报道了 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂 YAP 的紫外光谱和晶体场模型分析, 给出了 Er^{3+} 和 Nd^{3+} 掺杂在 YAP 中的能级计算. Gao 等[17,19,20] 将参数化模型应用于 Nd^{3+} 掺杂 GYSGG 晶体、高浓度 Er^{3+} 掺杂 $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 晶体以及 Nd^{3+} 掺杂 GdTao_4 晶体的吸收光谱分析、能级拟合与晶体场计算中, 拟合精度较高、结果理想.

本文采用提拉法生长的 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 激光晶体, 测试了波长为 250—2650 nm 的吸收光谱和 850—1500 nm 的发射光谱. 通过吸收光谱和发射光谱的能级指认, 运用参数化模型来分析拟合 Nd^{3+} 掺杂正交 GdScO_3 的晶体场能级, 计算并分析了所得的自由离子参数和晶体场参数.

2 GdScO_3 中 $4f^N$ 组态的晶体场哈密顿量与参数

本文采用的晶体场拟合方法是 Reid 开发的在 Linux 系统下运行的 f-shell 拟合程序. 稀土离子参数化 Hamilton 可以表示为

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

其中, $\hat{H}_A$ 表示为原子哈密顿量, $\hat{H}_{\text{CF}}$ 表示为晶体场相互作用哈密顿量. $\hat{H}_A$ 可以具体表示为

$$\begin{aligned} \hat{H}_A = E_{\text{avg}} + \sum_{k=2,4,6} F^k \hat{f}_k + \xi \hat{A}_{\text{SO}} + \alpha \hat{L} (\hat{L} + 1) \\ + \beta \hat{G}(G_2) + \gamma \hat{G}(G_7) + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i \hat{t}_i \\ + \sum_{j=0,2,4} M^j \hat{m}_j + \sum_{k=2,4,6} P^k \hat{p}_k, \end{aligned} \quad (2)$$

式中, E_{avg} 为中心势场的单电子部分; 库仑相互作用

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 为旋轨耦合参数, α, β, γ 为两体相互作用参数, $T^i t_i$ ($i = 2, 3, 4, 6, 7, 8$) 为三体相互作用参数, 高阶的磁自旋自旋 M^j 和 P^k 自旋其他轨道相互作用分别用 m_j 和 p_k 来表示, 其中这些参数满足 $M^2 = 0.56M^0$, $M^4 = 0.38M^0$, $P^4 = 0.75P^2$, $P^6 = 0.5P^2$.

晶体场相互作用哈密顿量可以表示为

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

式中, B_q^k 为晶体场参数, $C_q^{(k)}$ 为球张量算符. 在 $\text{Nd}:\text{GdScO}_3$ 中, Nd^{3+} 取代 Gd^{3+} 离子, 其格位对称性为 C_s , 晶体场相互作用哈密顿量可以表示为

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

C_s 对称格位有 9 个晶体场参数, 其中有 3 个实参数和 6 个复参数.

对于稀土离子 Nd^{3+} , 确定了上述的晶体场参数 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. 自由离子参数的初始值取自 YAG 中 Nd^{3+} [21] 的初始值, 然后通过计算准自由离子能级的最小二乘优化来细化这些参数. 然后将自由离子参数与参考文献[18]中的晶体场参数值一起产生计算能级列表, 该列表用于分配测量的晶体场能级. 这项工作分两步完成. 在第 1 步中, 除了那些弱强度和线宽较大的可疑能级以及那些不能唯一分配的能级外, 采用了文献[10, 18]中提出的所有能级. 然后对参数进行优化, 得到第 2 步赋值的计算能级, 将第 1 步剩余的实验能级尽可能赋值到计算能级.

拟合精度用均方根误差来表示:

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

式中, E_{exp} 和 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.

通过拟合得到晶体场参数后, 可以用 da Gama 等[22] 提出的晶体场强度计算理论来计算 Nd^{3+} 掺

杂到 GdScO_3 中的晶体场强度, 计算公式如下:

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

3 结果与讨论

3.1 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 吸收光谱和发射光谱分析

将生长的 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体切割成 1.5 mm 薄片, 双面抛光, 光洁度 5—10, 然后测试 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体的吸收光谱. 测光谱所用的仪器是 Perkin-Elmer Lambda-950 UV/VIS/NIR 型分光光度计, 步长为 0.2 nm, 测量范围 250—2650 nm. 使用 FLSP-920 光谱仪测试样品的室温发射光谱, 测试所用的光源为 808 nm 激光器, 测试范围为 850—1500 nm, 步长为 1 nm. 测得的低温 (8 K) 下的吸收光谱分别见图 1 (250—500 nm)、图 2 (500—700 nm)、图 3 (700—1000 nm) 以及图 4 (1000—2650 nm). 测得的室温发射光谱见图 5.

由于室温下有声子以及其他因素的影响, 有些谱线会发生加宽和重叠, 而低温可以避免光谱加宽效应, 有利于确定 Stark 能级分裂的具体位置, 所以测试了低温 (8 K) 下的光谱. 为了便于说明吸收峰的来源, 每个 $2S+1L_J$ 在晶场中分裂的 Stark 能级由低到高分别以 1, 2, 3, ... 来标志.

如图 1 所示, 8 K 下 250—500 nm 波段的吸收光谱中, 275, 280, 313 nm 为 Gd^{3+} 的吸收峰, 254,

303, 307 nm 出现了 Gd^{3+} 和 Nd^{3+} 吸收峰重叠. 为了确定基态的最低能级, 根据 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 室温发射光谱, 808 nm 激发下的特征发射波段 (图 5) 属于 Nd^{3+} 从 ${}^4\text{F}_{5/2}$ 到 ${}^4\text{I}_j$ ($j = 9/2, 11/2, 13/2$) 的跃迁, 其中 ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁在 1086 nm 处的发射峰最强. 因此, 可以得到基态最低 3 个能级的位置分别在 0, 95 和 156 cm^{-1} , ${}^4\text{I}_{11/2}$ 的 3 个实验能级分别为 2081.9, 2193.7 和 2376.8 cm^{-1} . 由于在室温下大部分粒子处于基态的前 3 个能级上, 结合低温下的吸收光谱对其能级跃迁一一指认, 如图 1—图 4 所示, 得到的 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体的实验能级结果列于表 1.

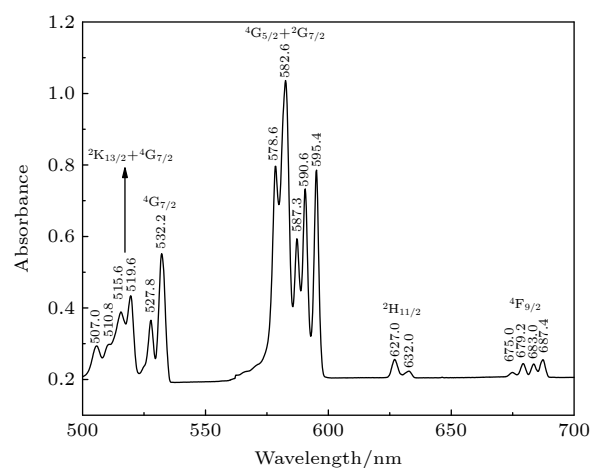


图 2 8 K 下 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体 (原子百分比为 5%) 在 500—700 nm 波段的吸收光谱

Fig. 2. Absorption spectra of $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ crystal (atomic percentage is 5%) in a range of 500–700 nm at 8 K.

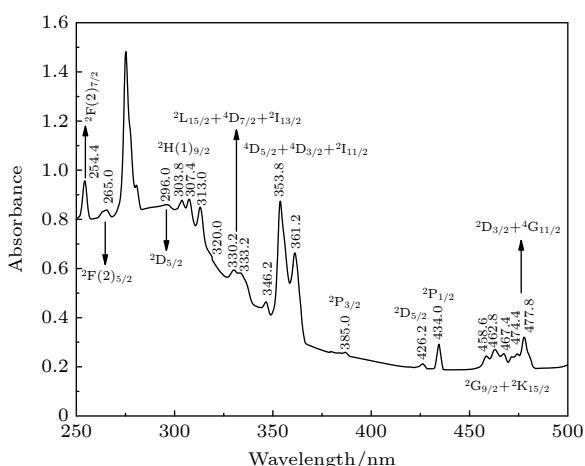


图 1 8 K 下 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体 (原子百分比为 5%) 在 250—500 nm 波段的吸收光谱

Fig. 1. Absorption spectra of $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ crystal (atomic percentage is 5%) in a range of 250–500 nm at 8 K.

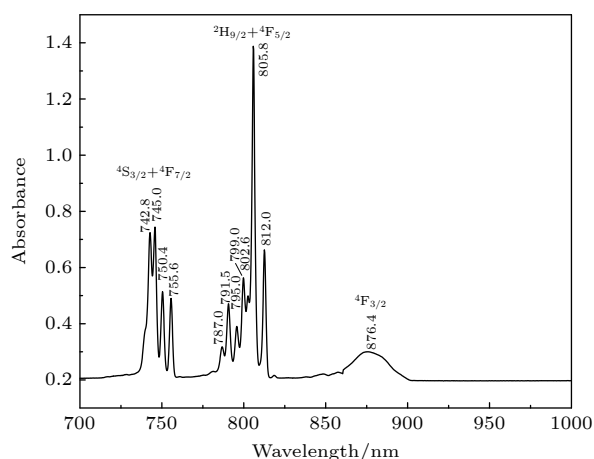


图 3 8 K 下 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体 (原子百分比为 5%) 在 700—1000 nm 波段的吸收光谱

Fig. 3. Absorption spectra of $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ crystal (atomic percentage is 5%) in a range of 700–1000 nm at 8 K.

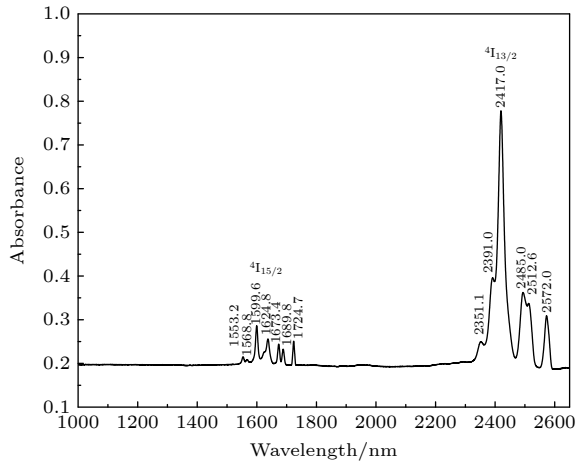


图 4 8 K 下 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体 (原子百分比为 5%) 在 1000—2650 nm 波段的吸收光谱

Fig. 4. Absorption spectra of $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ crystal (atomic percentage is 5%) in a range of 1000–2650 nm at 8 K.

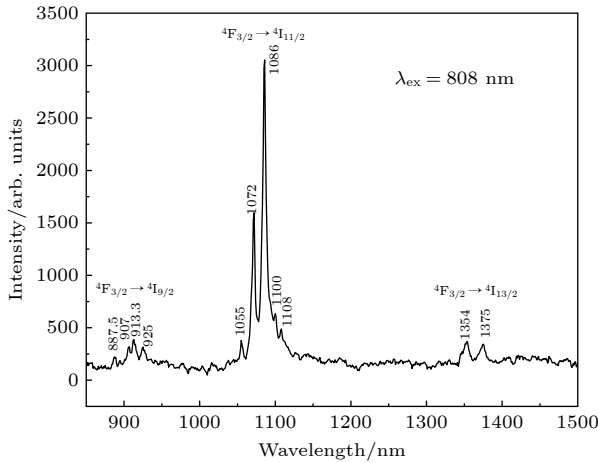


图 5 室温下 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体在 850—1500 nm 波段的发射光谱

Fig. 5. Emission spectra of $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ crystals in the 850–1500 nm band at room temperature.

3.2 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体场能级拟合计算

在用参数化晶体场能级拟合时可以从文献 [18, 21] 中选取 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 和 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 的自由离子参数和晶体场参数作为 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 的初始参数. 采用 f-shell 程序拟合选出的 66 个 Nd^{3+} 离子在 GdScO_3 中的实验能级, 拟合过程中不断调整各个拟合参数的值, 同时根据实际情况调整实验能级指认、反复拟合, 直至认为计算和实验能级符合得足够好为止, 拟合结果列于表 2.

从表 2 可见, 通过吸收光谱指认的 73 个实验能级有 66 个拟合得很好, 6108 cm^{-1} (1637.2 nm),

表 1 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体 (原子百分比为 5%) 中的能级

Table 1. Energy level of $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ crystals (atomic percentage is 5%).

$2S+1L$	$\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 的能级/ cm^{-1}
$^4I_{9/2}$	0, 95, 156, 384.9, 600
$^4I_{11/2}$	2081.9, 2193.7, 2376.8
$^4I_{13/2}$	3888, 3980, 4024.8, 4137.5, 4182.4, 4253.2
$^4I_{15/2}$	5798, 5917.6, 5975.9, 6108, 6154.6, 6251.6, 6374, 6438.3
$^4F_{3/2}$	11410.3
$^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$	12315.2, 12410, 12459.5, 12554.9, 12578.6, 12634.2, 12706.5, 12771.4
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	13234.5, 13326.2, 13422.8, 13462.6
$^4F_{9/2}$	14547.6, 14641.3, 14723.2, 14814.8
$^2H(2)_{11/2}$	15822.8, 15949
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	16801.1, 16931, 17027, 17170.3, 17283.1,
$^4G_{7/2}$	18789.9, 18946.6
$^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$	19245.6, 19394.9, 19561.8, 19723.9
$^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$	20929.3, 21079.3, 21186.4
$^2G_{9/2} + ^2K_{15/2}$	21395, 21607.6, 21805.5
$^2P_{1/2}$	23041.5
$^2D(1)_{5/2}$	23463.2
$^2P_{3/2}$	25974
$^4D_{3/2} + ^4D_{5/2} + ^2I_{11/2}$	27685.5, 28264.6, 28885
$^2I_{13/2} + ^2L_{15/2} + ^4D_{7/2}$	30012, 30303, 31250, 31948.9
$^2H(1)_{9/2}$	32531, 32916.4
$^2D_{5/2}$	33783.8
$^2F(2)_{5/2}$	37735.8
$^2F(2)_{7/2}$	39308.2

6438 cm^{-1} (1553.2 nm), 13234 cm^{-1} (755.6 nm), 14547 cm^{-1} (687.4 nm), 16801 cm^{-1} (595.2 nm), 17170 cm^{-1} (582.4 nm), 23463 cm^{-1} (426.2 nm) 这 7 个能级参加拟合均方根误差大于 20 cm^{-1} . 故选择 66 个实验能级参与拟合, 大部分实验能级和拟合计算能级的差值都小于 25 cm^{-1} , 能级差值大于 25 cm^{-1} 的只有 1 个 Stark 能级 (3886 cm^{-1}). 因此, $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 的能级拟合计算结果良好.

在拟合过程中, 20 个自由离子参数中的 11 个参数可以独立变化, 这 11 个自由离子参数为 E_{avg} , F^2 , F^4 , F^6 , ξ , T^2 , T^3 , T^4 , T^6 , T^7 , T^8 , α , β , γ , M^0 和 P^2 参数设定不变. 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, 确定了 66 个 Stark

表 2 Nd³⁺:GdScO₃ 晶体场能级拟合计算
Table 2. Crystal-field energy levels fitting of Nd³⁺:GdScO₃.

^{2S+1} L _J	Nd ³⁺ :GdScO ₃ 的能级		
	<i>E</i> _{calc}	<i>E</i> _{exp}	Δ <i>E</i> /cm ⁻¹
⁴ I _{9/2}	-6.16	0	6.16
	94.83	95	0.16
	171.56	156	-15.57
	373.37	384.9	11.52
	613.97	600	-13.97
⁴ I _{11/2}	2083.40	2081.9	-1.5
	2178.01	2193.7	15.69
	2357.63	2376.8	19.17
⁴ I _{13/2}	3920.90	3888.0	-32.9
	3982.08	3980.0	-2.08
	4028.62	4024.8	-3.83
	4141.91	4137.5	-4.42
	4183.76	4182.4	-1.36
	4274.03	4253.2	-20.83
⁴ I _{15/2}	5782.82	5798.0	15.18
	5904.53	5917.6	13.06
	5975.49	5975.9	0.40
	6168.43	6154.6	-13.84
	6249.49	6251.6	2.10
	6350.18	6374.0	23.81
⁴ F _{3/2}	11398.61	11410.3	11.69
² H(2) _{9/2} + ⁴ F _{5/2}	12335.88	12315.2	-20.69
	12408.68	12410.0	1.31
	12471.35	12459.5	-11.86
	12543.56	12554.9	11.33
	12592.03	12578.6	-13.44
	12625.69	12634.2	8.51
² H(2) _{9/2}	12684.20	12706.5	22.29
	12766.74	12771.4	4.65
⁴ F _{7/2}	13325.10	13326.2	1.10
	13432.37	13422.8	-9.58
⁴ S _{3/2}	13462.96	13462.6	-0.37
⁴ F _{9/2}	14650.75	14641.3	-9.45
	14717.67	14723.2	5.52
	14810.44	14814.8	4.35
² H(2) _{11/2}	15824.13	15822.8	-1.33
	15959.86	15949.0	-10.87
⁴ G _{5/2}	16940.85	16931.0	-9.85
	17018.99	17027.0	8.00
⁴ G _{7/2}	17275.08	17283.1	8.02
	18788.91	18789.9	0.99
	18941.16	18946.6	5.43

表 2 (续) Nd³⁺:GdScO₃ 晶体场能级拟合计算
Table 2 (continued). Crystal-field energy levels fitting of Nd³⁺:GdScO₃.

^{2S+1} L _J	Nd ³⁺ :GdScO ₃ 的能级		
	<i>E</i> _{calc}	<i>E</i> _{exp}	Δ <i>E</i> /cm ⁻¹
² K _{13/2}	19261.72	19245.6	-16.13
	19732.11	19723.9	-8.22
⁴ G _{9/2}	19389.21	19394.9	5.69
	19549.45	19561.8	12.34
² G(1) _{9/2} + ² D(1) _{3/2}	20930.64	20929.3	-1.34
² G(1) _{9/2} + ² K _{15/2}	21059.54	21079.3	19.76
	21409.62	21395.0	-14.67
⁴ G _{11/2}	21172.41	21186.4	13.99
	21613.10	21607.6	-5.51
² K _{15/2}	21409.62	21394.9	-14.67
⁴ G _{11/2} + ² K _{15/2}	21817.38	21805.5	-11.89
² P _{1/2}	23040.12	23041.5	1.37
² P _{3/2}	25970.86	25974.0	3.14
⁴ D _{3/2} + ⁴ D _{5/2}	27683.17	27685.5	2.33
⁴ D _{5/2}	28261.54	28264.6	3.05
² I _{11/2}	28882.52	28885.0	2.48
² I _{13/2}	30007.88	30012.0	4.11
⁴ D _{7/2}	30308.17	30303.0	-5.17
² L _{17/2}	31241.68	31250.0	8.31
	31947.28	31948.9	3.02
² H(1) _{9/2}	32527.98	32531.0	4.89
² D(2) _{3/2}	32928.03	32916.4	-11.64
² D(2) _{5/2} + ² H(1) _{11/2}	33789.05	33783.8	-5.26
² F(2) _{5/2}	37739.95	37735.8	-4.15
² F(2) _{7/2}	39308.14	39308.2	0.05

能级, 其中包括 7 个 LS 耦合得到的 15 个 J 的多重态.

将拟合得到 Nd³⁺:GdScO₃ 和文献 [18, 21] 报道的 Nd³⁺:YAG 和 Nd³⁺:YAP 的自由离子参数和晶体场参数值列于表 3. 从表 3 可见, Nd³⁺掺杂在 GdScO₃, YAG 和 YAP 基质中的自由离子参数很接近. 从表 3 还可以看到, Nd³⁺掺杂在 GdScO₃ 和 YAP 中的晶体场参数部分相差大, 这可能是因为 Nd³⁺掺杂在 GdScO₃ 中取代 Gd³⁺, 在 YAP 中取代 Y³⁺, 晶体场参数受不同配体离子的影响, 从而导致能级分裂和晶体场参数存在差异. 在 Nd³⁺掺杂在 GdScO₃ 和 YAP 中的晶体场参数的符号一致, 与 Nd³⁺掺杂在 YAG 中部分一致, 说明在相似基质中占据相同格点的稀土离子受到的晶体场作用具有相似性.

表 3 Nd³⁺掺杂在不同基质中参数的对比
Table 3. Comparison of parameters of Nd³⁺ doping in different matrices.

参数	Nd ³⁺ :GdScO ₃ /cm ⁻¹	Nd ³⁺ :YAG /cm ⁻¹	Nd ³⁺ :YAP /cm ⁻¹
E_{avg}	24041	24097	24119
F^2	70382	70845	70925
F^4	51265	51235	50794
F^6	34639	34717	35424
ξ	883	876	875
α	21.1	21.1	23
β	-645	-645	-691
γ	1660	1660	1690
T^2	482	345	458
T^3	13	46	38.4
T^4	87	61	75.8
T^6	-249	-272	-290
T^7	560	318	237
T^8	400	271	496
M	1.62	1.62	1.9
P	107	107	206
B_0^2	-737	-405	-154
B_2^2	539+[0i]	179	578
B_0^4	-789	-2823	-541
B_2^4	1058 +30i	540	967+24i
B_4^4	-9+788i	1239	-309+608i
B_0^6	-550	955	-671
B_2^6	695-22i	-390	512-18i
B_4^6	1262+[0i]	1610	1611+[0i]
B_6^6	49+174i	-281	0+132i
σ	13.17	31.1	15.6
N_v	2709	4215	3406

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. 与立方相 Nd³⁺:YAG 的晶体场强度相比, 正交相 Nd³⁺:GdScO₃ 和 Nd³⁺:YAP 中 C_s 对称性格位的晶体场强度整体偏小, 这是因为正交相中配位体比立方相中配位体更大, 键长更长, Nd³⁺:GdScO₃ 中 Gd—O 键键长分别为 2.27 Å 和 2.54 Å, Nd³⁺:YAG 中 Y—O 键键长分别为 2.29 Å 和 2.40 Å, Nd³⁺:YAP 中 Y—O 键键长分别为 2.31 Å, 2.46 Å, 2.61 Å. 电荷模型的晶体场参数为

$$B_q^k = \sum_j \frac{Z_j e^2 \langle r^k \rangle}{R_j^{k+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^{k*}(\theta_j, \phi_j), \quad (7)$$

由此可知, 键长越长, 晶体场参数越小, 晶体场强

度越弱. Nd³⁺:GdScO₃ 的晶体场相对强度与文献 [23] 中给出的 Yb³⁺:GdScO₃ 的晶体场强度 N_v (2797 cm⁻¹)⁻¹ 相差不大.

4 结 论

采用提拉法生长出了 Nd³⁺:GdScO₃ 激光晶体, 测试了该晶体低温下 (8 K) 的吸收光谱和室温下的发射光谱, 并对 Nd³⁺ 的 66 个实验能级进行了分析指认. 用 f-shell 程序对实验能级进行拟合计算, 拟合计算的能级与实验能级符合得较好, 拟合均方根误差为 13.17 cm⁻¹, 给出了 Nd³⁺:GdScO₃ 的晶体场参数, 计算了晶体场强度, 结果表明相比于 Nd³⁺:YAP 和 Nd³⁺:YAG, Nd³⁺:GdScO₃ 的晶场强度较弱. 弱的晶体场强度有可能是 Nd³⁺:GdScO₃ 晶体具有优良激光特性的原因之一, 但其微观机理需进一步研究.

数据可用性声明

支撑本研究数据的数据集可在补充材料 (online) 和科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.15702> 中访问获取.

参考文献

- [1] Pan Z B, Cai H Q, Huang H, Yu H H, Zhang H J, Wang J Y 2014 *J. Alloys Compd.* **607** 16
- [2] Pan Z B, Cong H J, Yu H H, Tian L, Yuan H, Cai H Q, Zhang H J, Huang H, Wang J Y, Wang Q, Wei Z Y, Zhang Z G 2013 *Opt. Express* **21** 6091
- [3] Wang G J, Long X F, Zhang L Z, Lin Z B, Wang G F 2013 *Opt. Mater.* **35** 2703
- [4] Uecker R, Wilke H, Schlom D G, Velickov B, Reiche P, Polity A, Bernhagen M, Rossberg M 2006 *J. Cryst. Growth* **295** 84
- [5] Peng F, Liu W P, Luo J Q, Sun D L, Chen Y Z, Zhang H L, Ding S J, Zhang Q L 2018 *CrystEngComm* **20** 6291
- [6] Gupta S K, Grover V, Shukla R, Srinivasu K, Natarajan V, Tyagi A K 2016 *Chem. Eng. J.* **283** 114
- [7] Wang D H, Hou W T, Li N, Xue Y Y, Wang Q G, Xu X D, Li D Z, Zhao H Y, Xu J 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 4218
- [8] Li Q, Dong J, Wang Q G, Xue Y Y, Tang H, Xu X D, Xu J 2020 *Opt. Mater.* **109** 110298
- [9] Arsenov P A, Bienert K E, Sviridova R K 1972 *Phys. Status Solidi A* **9** K103
- [10] Amanyan S N, Arsen'ev P A, Bagdasarov Kh S, Kevorkov A M, Korolev D I, Potemkin A V, Femin V V 1983 *J. Appl. Spectrosc.* **38** 343
- [11] Zhang Y H, Huang C, Xu M, Fang Q, Li S, Lin W, Deng G, Zhao C, Hang Y 2023 *Opt. Laser Technol.* **167** 109709
- [12] Hou W, Zhao H, Qin Z, Liu J, Wang D, Xue Y Y, Wang Q

- G, Xie G, Xu X, Xu J 2020 *Opt. Mater. Express* **10** 2730
- [13] Peng F, Liu W P, Zhang Q L, Luo J Q, Sun D L, Sun G H, Zhang D M, Wang X F 2018 *J. Lumin.* **201** 176
- [14] Zhang Y H, Li S M, Du X, Guo J, Gong Q R, Tao S L, Zhang P X, Fang Q N, Pan S L, Zhao C C, Liang X Y, Hang Y 2021 *Opt. Lett.* **46** 3641
- [15] Hu D H, Dong J S, Tian J, Wang W D, Wang Q G, Xue Y Y, Xu X D, Xu J 2021 *J. Lumin.* **238** 118243
- [16] Wang W D, Tian J, Li N, Liu J, Hu D H, Dong J S, Lin H, Wang Q G, Xue Y Y, Xu X D, Li D Z, Wang Z S, Xu J 2022 *Opt. Mater. Express* **12** 468
- [17] Gao J Y, Sun D L, Luo J Q, Li X L, Liu W P, Zhang Q L, Yin S T 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 220302 (in Chinese) [高进云, 孙敦陆, 罗建乔, 李秀丽, 刘文鹏, 张庆礼, 殷绍唐 2014 物理学报 **63** 220302]
- [18] Duan C K, Tanner P A, Makhov V N, Kirm M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195130
- [19] Gao J Y, Zhang Q L, Sun D L, Luo J Q, Liu W P, Yin S T 2012 *Opt. Commun.* **285** 4420
- [20] Gao J Y, Zhang Q L, Wang X F, Liu W P, Sun G H, Sun D L, Yin S T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 220302 (in Chinese) [高进云, 张庆礼, 王小飞, 刘文鹏, 孙贵华, 孙敦陆, 殷绍唐 2015 物理学报 **64** 220302]
- [21] Burdick G W, Jayasankar C K, Richardson F S, Reid M F 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16309
- [22] da Gama A A S, de Sá G F, Porcher P, Caro P 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 2583
- [23] Guo R Q, Wang F Y, Wang S X, Wu K, Lu D Z, Liang F, Yu H H, Zhang H J 2023 *Cryst. Growth Des.* **23** 3761

DATA PAPERS

Nd³⁺:GdScO₃ crystal field energy level and fitting*Fan Ying¹⁾²⁾³⁾ Zhang Qing-Li^{2)3)†} Gao Jin-Yun²⁾³⁾ Gao Yu-Xi²⁾³⁾⁴⁾Huang Lei²⁾³⁾⁴⁾ Liu Yao²⁾³⁾⁴⁾¹⁾ (*Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China*)²⁾ (*Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)³⁾ (*Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China*)⁴⁾ (*University of Science and Technology of China, Hefei 230022, China*)

(Received 12 September 2023; revised manuscript received 8 October 2023)

Abstract

Gadolinium scandate (GdScO₃) crystal has a perovskite structure, belonging to an orthogonal system, and its space group is *Pnma* (No. 62). Due to the disordered distributions of Sc³⁺ and Gd³⁺ ions, different cation sites can be replaced by doped ions, which indicates that GdScO₃ crystal has a high tolerance for structural distortion. Compared with other oxide crystals, GdScO₃ crystal has lower phonon energy of about 452 cm⁻¹, which reduces non-radiative relaxation between adjacent energy levels and has strong thermal stability. In addition, GdScO₃ crystal birefringence is large, and as a laser material, it can eliminate the adverse effects caused by thermal birefringence, such as thermal depolarization loss. As an active ion, Nd³⁺(4f³) is an ideal four-level system. Therefore, Nd³⁺:GdScO₃ crystal has a broad application prospect as a laser crystal matrix material. However, the study of Nd³⁺:GdScO₃ crystal field energy level fitting and crystal field parameters has not been reported to the authors' knowledge. Neodymium-doped gadolinium scandate (Nd³⁺:GdScO₃) crystal is grown by the Czochralski method. The absorption spectrum in a range of 250—2650 nm is tested at a low temperature (8 K), and the emission spectrum at room temperature is also tested. The experimental energy levels of Nd³⁺ are analyzed and 66 experimental Stark levels of Nd³⁺:GdScO₃ are identified. For the doped trivalent rare earth ion crystals, the energy level structure of rare earth ion is related to its luminescence characteristics, so it is necessary to study its energy level structure. In recent decades, parametric crystal field models have been widely applied to various rare-earth ion doped garnet crystals. The parametric model is used to analyze and fit the crystal field energy levels of Nd³⁺ doped orthogonal GdScO₃. The fitted root mean square error is 13.17 cm⁻¹. The resulting free ion parameters and crystal field parameters are calculated and analyzed, and the crystal field intensity is calculated. Fitting results show that the parameterized Stark levels are in good agreement with the experimental spectra, and the results are ideal. Comparing with Nd³⁺:YAP and Nd³⁺:YAG, the crystal field strength of Nd³⁺:GdScO₃ is weak. The weak crystal field strength may be one of the reasons for the excellent laser properties of Nd³⁺:GdScO₃ crystals. But its microscopic mechanism needs further studying. All the data presented in this paper are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.15702>.

Keywords: Nd³⁺:GdScO₃ crystal, crystal field parameters, energy level fitting**PACS:** 42.70.-a, 81.10.-h, 71.70.Ch, 75.10.Dg**DOI:** 10.7498/aps.73.20231475

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFB3605700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52272011, 11875248), the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. 2023463), and the Anhui Provincial Laboratory Key Fund, China (Grant No. AHL20220ZR04).

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

$\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体场能级及拟合分析

樊颖 张庆礼 高进云 高宇茜 黄磊 刘耀

$\text{Nd}^{3+}:\text{GdScO}_3$ crystal field energy level and fitting

Fan Ying Zhang Qing-Li Gao Jin-Yun Gao Yu-Xi Huang Lei Liu Yao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 044207 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231475

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231475>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

退火气氛对 GdScO_3 和 $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$ 晶体的结构和光谱性质的影响

Effect of annealing atmosphere on the structure and spectral properties of GdScO_3 and $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$ crystals

物理学报. 2022, 71(16): 164206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220196>

双端泵浦 Nd^{3+} 掺杂 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 正交偏振双波长连续激光调控

Regulation of orthogonally polarized dualwavelength continuous wave laser based on double-end pumped Nd^{3+} doped $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$

物理学报. 2021, 70(18): 184203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210449>

构建 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 纳米核壳结构增强 Ho^{3+} 离子的上转换红光发射

Enhancing red upconversion emission of Ho^{3+} ions through constructing $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ core-shell structures

物理学报. 2021, 70(15): 154208 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210118>

高通量制备的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 晶体中反铁磁自旋模式和晶体场跃迁的太赫兹光谱

Terahertz spectroscopic characterization of spin mode and crystal-field transition in high-throughput grown crystals

物理学报. 2020, 69(20): 209501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200732>

基于 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体的光存储

Atomic frequency comb optical memory in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal

物理学报. 2021, 70(16): 160302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210648>

二维 CrI_3 晶体的磁性测量与调控

Probe and manipulation of magnetism of two-dimensional CrI_3 crystal

物理学报. 2021, 70(12): 127504 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202197>