

从头计算法计算 Yb^{3+} 掺杂钽酸盐的 晶体场参数和能级结构*

高进云¹⁾²⁾ 张庆礼^{1)†} 孙敦陆¹⁾ 刘文鹏¹⁾ 杨华军¹⁾²⁾ 王小飞¹⁾²⁾ 殷绍唐¹⁾

1) (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)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2012年7月1日收到; 2012年7月20日收到修改稿)

介绍了一种基于从头计算的 DV-X α 方法和有效哈密顿量模型, 它可以计算晶体中掺杂离子的晶体场参数和旋轨耦合参数, 尤其适合计算低对称性的晶体. 对于低对称性的晶体, 参数的数目比能级的数目多, 因此通过实验能级拟合确定所有的参数不太准确, 而从头计算法可以准确地确定所有的晶体场参数和旋轨耦合参数. 首先用这种模型计算了 Yb^{3+} 掺杂 GdTaO_4 晶体中的晶体场参数和旋轨耦合参数, 然后给出了 Yb^{3+} 在 GdTaO_4 中的能级结构, 并分析了 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdTaO}_4$ 的发射谱形成一个连续的发射带. 这有利于激光的调谐和锁模激光输出, 预言了 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdTaO}_4$ 有望成为新型全固态超短脉冲激光工作物质. 同样用这种模型分别计算了 Yb^{3+} 掺杂 YTaO_4 和 ScTaO_4 中的晶体场参数和旋轨耦合参数, 并给出了 Yb^{3+} 在 YTaO_4 和 ScTaO_4 中的能级结构, 得到了与 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdTaO}_4$ 晶体类似的结论.

关键词: 稀土钽酸盐, DV-X α 方法, 有效哈密顿量模型, 晶体场参数

PACS: 31.15.A-, 31.15.E-, 71.70.Ch, 75.10.Dg

DOI: 10.7498/aps.62.013102

1 引言

近年来, 高能物理和医学成像等很多领域彰显了高密度闪烁体研究的重要性和紧迫性. 虽然现有的高密度闪烁体诸如密度分别为 8.28, 7.13 和 7.35 g/cm^3 的 PbWO_4 , BGO 和 Ce: LSO 等已经应用到生产生活中^[1-3], 可是随着科技的进步, 我们需要研制密度更高的闪烁体. 中国科学院安徽光学精密机械研究所晶体实验室已经成功研制出稀土正钽酸盐晶体 GdTaO_4 和 LuTaO_4 , 这两种晶体的密度分别为 8.9 和 9.8 g/cm^3 , 因此, 这两种稀土正钽酸盐有望成为更高密度的闪烁体^[4,5].

稀土正钽酸盐有两种相^[6,7], 一种空间群为 $I2/a$ 的高温相称之为 M 相, 另一种空间群为 $P2/a$ 的低温相称之为 M' 相. 这两种结构都属于单斜晶系, 它们的主要区别在于钽原子的配位, 在 M 相中

钽原子处在氧四面体的配位中心, 而在 M' 相中钽原子处在一个扭曲的氧八面体配位中心. 在 20 世纪 70 年代, Blasse 和 Brill^[8] 首次研究了稀土钽酸盐的结构和发光特性, 近年来, Liu 等^[5] 首次报道了 Eu 和 Tb 掺杂的 M' 型 LuTaO_4 ; 在众多的稀土钽酸盐中, Yb^{3+} 掺杂的 M 型 GdTaO_4 和 YTaO_4 被确定为最好的稀土发光材料^[8-10]. 另外激活离子 Yb^{3+} 掺杂时占据的是 C_2 格位, 这种低对称性格位不仅可以使宇称禁戒规则松弛, 而且可以增强光致发光效率.

晶体中掺杂的三价激活离子的能级结构对于光学材料的研究非常重要. 近几十年来研究人员一直用参数化晶体场模型来分析它们的能级^[11-14], 参数化模型中的晶体场参数可以通过实验拟合得到, 也可以通过从头计算得到. 最近几年由于精度提高, 从头计算法计算稀土元素能级越来越

* 国家自然科学基金 (批准号: 90922003, 51172236, 50872135, 91122021) 和中国科学院知识创新工程 (批准号: YYYJ-1002) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zql@aiofm.ac.cn

普遍 [15–18]. 然而, 尽管能够与实验结果取得相当好的一致性, 但是大多数从头计算法并不能得到晶体场参数. 鉴于此, Reid 等 [19,20] 提出了在模空间中构造有效哈密顿量的模型. 在这种方法中, 我们首先运用从头计算的 DV-X α 方法算得能量本征值和本征矢, 然后运用它们来构建有效哈密顿量, 进而算得晶体场参数.

2 计算模型

2.1 DV-X α 方法

离散变分 (DV-X α) 方法是基于密度泛函理论的全数值自洽场方法. 把哈密顿矩阵元和重迭积分计算中的求积计算变为求和计算, 同时作为矩阵基的 LCAO 分子轨道表示为定义于所有离散点 (diophantus 点) 上的数值函数, 因此离散变分方法 (DVM) 在保持高度的理论严谨性和计算精度的同时, 大大节省了机时, 适合与处理大分子, 大原子簇和固体体系, 尤其是过渡金属、镧系和铜系原子的体系. 这里我们只介绍相对论分子计算模式下的 DV-X α 方法 [21].

单电子不含时 Dirac 方程可表达为如下形式:

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + mc^2\boldsymbol{\beta} + V(\mathbf{r}) - \varepsilon_i)\phi_i(\mathbf{r}, \zeta) = 0, \quad (1)$$

这里 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ 是动量算符, $V(\mathbf{r})$ 是近视为单电子的四维 (空间和自旋) 势函数, 其四维坐标记为 (\mathbf{r}, ζ) , $\boldsymbol{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{\beta}$ 为四维矢量算符, 即

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

这里 $\boldsymbol{\sigma}$ 和 \mathbf{I} 分别代表 2×2 的 Pauli 矩阵和单位矩阵.

在 DV-X α 方法的 Dirac-Slater 模型中, 单电子波函数 $\phi_i(\mathbf{r}, \zeta)$ 可用数值原子轨道基函数 $\chi_j(\mathbf{r}, \zeta)$ 来线性展开:

$$\phi_i(\mathbf{r}, \zeta) = \sum_j c_j^i \chi_j(\mathbf{r}, \zeta). \quad (3)$$

用原子轨道基函数作为基矢, 来解 Dirac 方程, 可以写成下面四维矩阵方程

$$(\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S})\mathbf{C} = 0, \quad (4)$$

这里 \mathbf{H} 为哈密顿量矩阵, \mathbf{S} 为重叠积分矩阵, \mathbf{C} 为矩阵系数. 我们反复进行自洽迭代计算尽可能使得收敛精度小于 10^{-3} .

在实际计算过程中已经冻结了一些内部的轨道, 并且基组选择作为数值基 (NAO). 基组和势阱的参数见表 1

表 1 基组和势阱的参数

离子	冻芯	基函数的轨道	势阱的参数/a.u.		
			V_0	R_1	R_2
RE ³⁺	1s-4d	4f, 5s, 5p, 5d, 6s	-2.0	2.0	3.3
O ²⁻	1s	2s, 2p	-2.0	4.0	6.0

采样点的分布采用 Diophantus 规则, 每个原子的对称性分析网络格点为 90, 采样的有效取零标准为 10^{-6} , 简并标准为 1.000001, 自洽计算的迭代精度为 10^{-4} , 交换参数为 0.66667, 积分点的块数为 50 和自洽计算的频率为 200 [22].

2.2 有效哈密顿量模型

可由 DV-X α 计算方法得到分子轨道及其本征能级. Reid 等 [19,20] 提出了一种基于从头计算法的有效哈密顿量模型. 选取密度泛函方法计算出的分子轨道中稀土离子的原子轨道占主要成分的态, 其本征能量记为 E_P . 由我们选取的本征矢量构成的空间被称为模空间, 设模空间维度为 M . 在模空间中构造有效哈密顿量 H_{eff} , 其本征方程可写成如下形式:

$$H_{\text{eff}}\phi_i(\mathbf{r}, \zeta) = E_i\phi_i(\mathbf{r}, \zeta) \quad (i = 1, 2, \dots, M), \quad (5)$$

其中 E_i 和 ϕ_i 分别是能量本征值和本征矢量.

本征态可以由一组基展开, 这组基标记为 $|j\rangle$ ($j = 1, 2, \dots, M$), 在模空间中可表示为

$$(\phi_P)_i = \sum_{j=1}^M |j\rangle V_{ji}, \quad (6)$$

这里的 \mathbf{V}_P 是 M 个态映射到模空间中时的矩阵. 因为 $(\phi_P)_i$ 通常是非正交归一的, 所以 ϕ_i 不是模空间波函数的最后选择. 尽管 \mathbf{V}_P 并未证明是非奇异的, 但是对于实际体系, 可以假定 \mathbf{V}_P 是非奇异的, 因此其逆存在.

在模空间中定义能量本征值的对角矩阵 $\mathbf{E}_P = (E_1, E_2, \dots, E_P)$. 一个直接的定义非厄米的有效哈密顿量为 $H_{\text{eff}}^{\text{NH}} = \mathbf{V}_P \mathbf{E}_P \mathbf{V}_P^{-1}$. 其对应的本征方程可写为

$$H_{\text{eff}}^{\text{NH}} \mathbf{V}_P = \mathbf{V}_P \mathbf{E}_P, \quad (7)$$

这些本征矢既不是正交的,也不满足归一化条件,因此不是厄米的.

构造厄米的有效哈密顿量方法是先将 \mathbf{V}_P 正交归一化,即

$$\mathbf{V}_k = \left((\mathbf{V}_P \mathbf{V}_P^\dagger)^{-1} \right)^{1/2} \mathbf{V}_P, \quad (8)$$

上式中由于 \mathbf{V}_P 是假定为非奇异且非厄米的, $(\mathbf{V}_P \mathbf{V}_P^\dagger)^{-1}$ 存在且是正定的厄米矩阵,可以对角化,且其平方根存在. 可以用标准的数值计算方法来直接计算 $(\mathbf{V}_P \mathbf{V}_P^\dagger)^{-1}$. 于是可以得到厄米的有效哈密顿量的数值矩阵

$$H_{\text{eff}} = \mathbf{V}_k \mathbf{E}_P \mathbf{V}_k^{-1} \quad (9)$$

这样, (5) 式中的有效本征值方程可以写成如下形式:

$$H_{\text{eff}} \mathbf{V}_k = \mathbf{V}_k \mathbf{E}_P \quad (10)$$

其中 H_{eff} 是厄米的, \mathbf{V}_k 是正交的本征态, 满足: $\mathbf{V}_k^\dagger \mathbf{V}_k = \mathbf{1}$.

为由之求晶体场参数, 有效哈密顿量可以写成

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\alpha} P_{\alpha} T_{\alpha}, \quad (11)$$

其中 P_{α} 是参数, T_{α} 表示各种不同的相互作用算符的矩阵形式. 特别地, 在本文中 P_{α} 和 T_{α} 分别代表晶体场参数或旋轨耦合参数和晶体场相互作用算符或自旋轨道相互作用算符. 如果算符处于模空间中, 可以用线性代数方法精确地展开有效哈密顿量. 如果算符之间是正交的, 这种展开会非常容易. 如果算符不正交, 只要它们是线性独立的, 也可以构造 N_P 个方程:

$$H_{\beta} = \text{tr} \left(T_{\beta}^\dagger H_{\text{eff}} \right) = \sum_{\alpha=1}^{N_P} A_{\beta\alpha} P_{\alpha}, \quad (12)$$

其中

$$A_{\alpha\beta} = \text{tr} \left(T_{\alpha}^\dagger T_{\beta} \right). \quad (13)$$

当 N_P 个算符 T_{α} 是线性独立的, A 是非奇异的, 可以解参数:

$$P_{\alpha} = \sum_{\beta} (A^{-1})_{\alpha\beta} \text{tr} \left(T_{\beta} H_{\text{eff}} \right). \quad (14)$$

在大多数情况下, 晶体场哈密顿量包含了 (11) 式中的最重要的相互作用. 如果这些算符不构成完全的基, 可以仍然使用 (14) 式计算参数. 然而, 这会导致剩余部分出现, 进而不能够精确拟合. 这些剩余部分表示成矩阵形式时的模定义为绝对误差.

在计算中, 由于 DV-X α 方法计算出的分子轨道中稀土离子的轨道与其他原子的轨道之间的混合程度比较大, 为了使计算结果中的参数能够自洽, 我们将计算的参数乘以表示算符的矩阵, 得到新的哈密顿量矩阵, 与原模空间中的哈密顿量矩阵做差并求其模. 定义该模与原模空间中的哈密顿量的模的比为相对误差, 其表示如下:

$$R = \frac{|H_{\text{eff}} - H'_{\text{eff}}|}{|H_{\text{eff}}|}, \quad (15)$$

式中 H'_{eff} 是由计算出的参数与相应算符矩阵的乘积之和构成的哈密顿量.

相对误差越大, 则说明计算结果越差. 一般为了尽可能地得到比较可信的结果, 我们只选用相对误差在 5% 以内的, 否则我们认为是不自洽的.

3 结果和讨论

3.1 Yb³⁺: GdTaO₄ 的晶体场参数和能级结构

稀土钽酸钇 (GdTaO₄) 属于单斜晶系, 空间群为 $I2/a$, Yb³⁺ 取代低对称性的 C₂ 群的 Gd³⁺. 在这种对称性下, 晶体场参数和旋轨耦合参数的数目比能级的数目多, 这导致无法依赖实验或者计算的能级拟合确定所有的参数. 然而, 从头计算法可以确定所有的晶体场参数和旋轨耦合参数.

为了调查选取的不同大小的团簇的计算效果, 我们设计了三种不同的团簇, 分别是 (YbO₈), (YbTa₂O₁₀) 和 (YbGd₂Ta₄O₁₂). 这些团簇都被镶嵌在包含有 1300 个原子的微晶中. 晶体结构数据采用我们实验室最新生长的新型高密度闪烁体 M 型 GdTaO₄ 单晶体.

表 2 列出了 Yb³⁺ 掺杂 GdTaO₄ 晶体的晶体场参数和旋轨耦合参数, 其中第二列的数据来自张庆礼等的叠加模型以及实验拟合, 后面三列依次是我们设计的从小到大的三种不同的团簇计算得到的结果. 对于小的团簇, 从头计算得到的晶体场参数与实验拟合结果非常一致. 然而, 对于大一点的团簇, 这些参数与拟合得到的实验参数符合得并不是很好. 由此, 我们推测最大的团簇计算结果在物理上是不合理的, 这可以通过分析原子轨道占比情况而说明. 尤其在最大的团簇中 Gd 和 Ta 的原子轨道中较高的态可能会混有导带的成分, 这一点可以从

实验数据中的线宽和光导率来证实 [23].

表 2 Yb³⁺ 掺杂 GdTaO₄ 晶体的晶体场参数和旋轨耦合参数

参数	Yb ³⁺ :GdTaO ₄ ^(a)	(YbO ₈)	(YbTa ₂ O ₁₀)	(YbGd ₂ Ta ₄ O ₁₂)
B ₀ ²	318	375	827	1056
Re B ₂ ²	-360	-420	-542	-791
Im B ₂ ²	251	217	145	176
B ₀ ⁴	-579	-581	-298	-94
Re B ₂ ⁴	503	921	975	1673
Im B ₂ ⁴	-152	-187	413	837
Re B ₄ ⁴	-697	-615	180	509
Im B ₄ ⁴	-145	-246	-248	-438
B ₀ ⁶	-137	-192	-326	-879
Re B ₂ ⁶	121	144	-408	-907
Im B ₂ ⁶	10	36	84	195
Re B ₄ ⁶	166	-274	-289	-414
Im B ₄ ⁶	19	-108	-174	-532
Re B ₆ ⁶	286	204	-500	-784
Im B ₆ ⁶	-64	-86	-253	-489
ζ	2908	2991	3078	3169
R	—	0.04	0.16	0.39

(a) 张庆礼等 [24] 运用叠加 (SM) 模型和实验拟合得到 M 型 Yb³⁺: GdTaO₄ 的参数

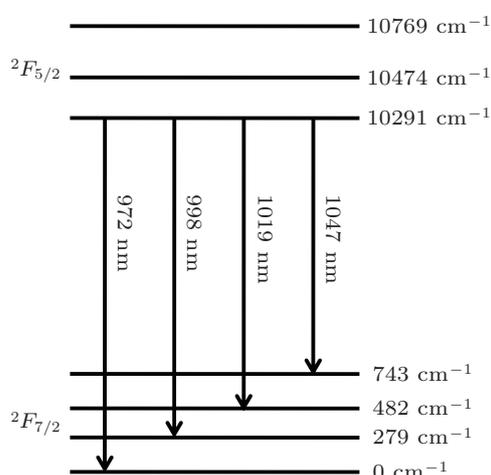


图 1 Yb³⁺ 掺杂 GdTaO₄ 晶体的能级结构

我们运用已经得到的晶体场参数和旋轨耦合参数来计算获得 Yb³⁺ 掺杂到 GdTaO₄ 晶体中的能级结构, 如图 1 所示, 下能级 $2F_{7/2}$ 分裂为四个能级分别为 0, 279, 482 和 743 cm^{-1} , 上能级 $2F_{5/2}$ 分裂为三个能级分别为 10291, 10474 和 10769 cm^{-1} . 上能级的 10291 cm^{-1} 跃迁至下能级的 0 cm^{-1} 为零声子线发射跃迁, 即确定为 972 nm 处有一发射

峰; 上能级的 10291 cm^{-1} 跃迁至下能级的其他三个能级位置分别对应三个发射峰, 分别为 998, 1019 和 1047 nm. 这与文献 [24] 中报道的实验测量激发波长为 940 nm 获得的光致发光光谱主峰非常接近. 可以发现除了 972 nm 处的零声子线, 其他三个发射峰位置很接近, 因而, 通过声子的辅助跃迁, Yb³⁺: GdTaO₄ 的发射形成一个连续的发射带, 这有利于激光的调谐和锁模激光输出. 因此, Yb³⁺: GdTaO₄ 有望成为新型全固态超短脉冲激光工作物质.

3.2 Yb³⁺:YTaO₄ 和 Yb³⁺:ScTaO₄ 的晶体场参数和能级结构

由于在 3.1 中的计算对于大团簇给出了一个非物理的结果, 因此在以后的计算中我们只考虑掺杂的稀土离子和它最邻近的团簇, 即在 Yb³⁺ 掺杂 YTaO₄ 和 ScTaO₄ 中选择的团簇均为 (YbO₈). 晶体结构数据采用我们实验室运用高温固相法最新合成的 M 型 YTaO₄ 晶体和 M' 型 ScTaO₄ 晶体.

表 3 Yb³⁺ 掺杂 YTaO₄ 和 ScTaO₄ 的晶体场参数和旋轨耦合参数

参数	Yb ³⁺ : YTaO ₄	Yb ³⁺ : YTaO ₄ ^(b)	Yb ³⁺ : ScTaO ₄	Yb ³⁺ : ScTaO ₄ ^(c)
B ₀ ²	381	325	-804	-731
Re B ₂ ²	310	282	-172	-157
Im B ₂ ²	-302	358	-141	-168
B ₀ ⁴	-512	-503	-440	-425
Re B ₂ ⁴	-598	-475	623	509
Im B ₂ ⁴	111	155	-789	-1171
Re B ₄ ⁴	-514	-655	-558	-532
Im B ₄ ⁴	237	325	-343	-452
B ₀ ⁶	-102	-89	-172	-148
Re B ₂ ⁶	-193	-130	-121	-85
Im B ₂ ⁶	29	47	184	260
Re B ₄ ⁶	-236	-124	-128	-210
Im B ₄ ⁶	47	91	-79	-114
Re B ₆ ⁶	-189	-130	283	161
Im B ₆ ⁶	143	223	-11	-19
ζ	2987	2910	2993	2899
R	0.03	—	0.04	—

(b) 张庆礼等 [24] 运用叠加 (SM) 模型和实验拟合得到 M 型 Yb³⁺:YTaO₄ 的参数

(c) 张庆礼等 [24] 运用叠加 (SM) 模型和实验拟合得到 M' 型 Yb³⁺: ScTaO₄ 的参数

通过运用 DV-X α 方法的 Dirac-Slater 模型和有效哈密顿量模型, 我们计算得到了 Yb³⁺ 掺杂 YTaO₄ 和 ScTaO₄ 中的晶体场参数和旋轨耦合参数, 其结果见表 3.

表 3 中第三列和第五列分别来自于张庆礼等^[24] 运用叠加模型和实验拟合得到的 Yb³⁺:YTaO₄ 和 Yb³⁺:ScTaO₄ 的晶体场参数和旋轨耦合参数. 经过对比, 我们发现从头计算得到的结果与叠加模型和实验拟合得到的结果非常一致. 然而, Yb³⁺ 掺杂到这三种晶体中的参数相互之间却差异很大, 我们依据晶体场理论^[25] 可以得出 Yb³⁺ 的电荷贯穿和库仑交换作用由强到弱依次是 Yb³⁺:ScTaO₄, Yb³⁺:YTaO₄ 和 Yb³⁺:GdTaO₄, 但是其共价和重叠作用由强到弱的顺序却正好相反. 事实上, 稀土 4f 电子的排斥作用对晶体场参数值约有一半的贡献, 而另一半的贡献多数来自于共价作用. 当考虑了电荷贯穿作用后, 静电势的贡献大小只占来自共价和排斥作用的 10%量级. 因此, 在分析镧系晶体场时, 忽略静电势的贡献比忽略重叠和共价作用更切合实际.

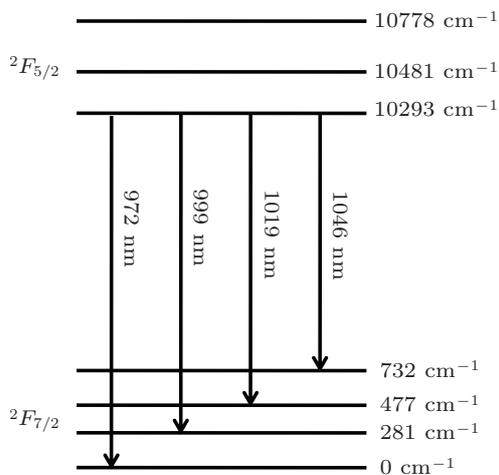


图 2 Yb³⁺ 掺杂 YTaO₄ 晶体的能级结构

运用已经得到的晶体场参数和旋轨耦合参数计算获得 Yb³⁺ 掺杂到 YTaO₄ 和 ScTaO₄ 晶体中的能级结构, 如图 2 和图 3 所示. Yb³⁺:YTaO₄ 的下能级 ²F_{7/2} 分裂为四个能级, 分别为 0, 281, 477 和 732 cm⁻¹, 上能级 ²F_{5/2} 分裂为三个能级, 分别为 10293, 10481 和 10778 cm⁻¹; 上能级的 10293 cm⁻¹ 跃迁至下能级的 0 cm⁻¹ 为零声子线发射跃迁, 即确定为 972 nm 处有一发射峰; 上能级的 10293 cm⁻¹ 跃迁至下能级的其他三个能级位置分别对应三个发射峰分别为 999, 1019 和 1046

nm. Yb³⁺:ScTaO₄ 的下能级 ²F_{7/2} 分裂为四个能级, 分别为 0, 257, 491 和 802 cm⁻¹, 上能级 ²F_{5/2} 分裂为三个能级, 分别为 10284, 10449 和 10802 cm⁻¹; 上能级的 10284 cm⁻¹ 跃迁至下能级的 0 cm⁻¹ 为零声子线发射跃迁, 即确定为 972 nm 处有一发射峰; 上能级的 10284 cm⁻¹ 跃迁至下能级的其他三个能级位置分别对应三个发射峰, 分别为 997, 1021 和 1055 nm. 与 Yb³⁺:GdTaO₄ 类似, Yb³⁺:YTaO₄ 和 Yb³⁺:ScTaO₄ 的发射也分别形成了一个连续的发射带, 这有利于激光的调谐和锁模激光输出. 因此, Yb³⁺:YTaO₄ 和 Yb³⁺:ScTaO₄ 同样有望成为新型全固态超短脉冲激光工作物质.

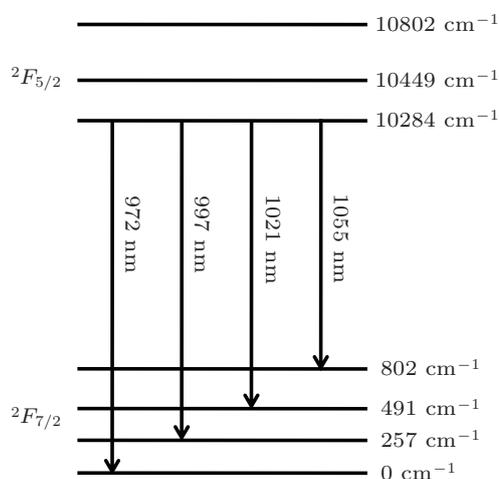


图 3 Yb³⁺ 掺杂 ScTaO₄ 晶体的能级结构

4 结论

本文系统地介绍了从头计算的 DV-X α 方法的 Dirac-Slater 模型, 并用得出的本征能级和本征矢在模空间中构造有效哈密顿量, 来计算稀土激活离子掺杂到晶体中的晶体场参数和旋轨耦合参数. 在这种模型下, 尤其在计算低对称性结构的晶体时, 不受能级个数少于拟合参数的限制. 因此, 我们用这种模型先后计算了 Yb³⁺ 掺杂 M 型 GdTaO₄ 晶体、M 型 YTaO₄ 晶体和 M' 型 ScTaO₄ 晶体中的晶体场参数和旋轨耦合参数, 然后给出了 Yb³⁺ 掺杂在这三种晶体中的能级结构, 并分析讨论了它的发光性质, 得出了 Yb³⁺:GdTaO₄, Yb³⁺:YTaO₄ 和 Yb³⁺:ScTaO₄ 的发光光谱形成一个连续的发射带. 这有利于激光的调谐和锁模激光输出的结论, 并预言了 Yb³⁺ 掺杂的这三种晶体有望成为新型全固态超短脉冲激光工作物质.

- [1] Pontes F M, Maurera M M, Souza A G, Longo E, Leite E R, Magnani R, Machado M C, Pizani P S, Varela J A 2003 *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 3001
- [2] Gironnet J, Mikhailik V B, Kraus H, Marcillac P, Coron N 2008 *Nucl. Instrum. Meth. A* **594** 358
- [3] Lempicki A, Glodo J, Coron N 1998 *Nucl. Instrum. Meth. A* **416** 333
- [4] Forbes T Z, Nyman M, Rodriguez M A, Navrotsky A 2010 *J. Solid State Chem.* **183** 2516
- [5] Liu W P, Zhang Q L, Ding L H, Sun D L, Luo J Q, Yin S T 2009 *J. Alloys Compd.* **474** 226
- [6] Cava R J, Murphy D W, Zahurak S M 1983 *J. Electrochem. Soc.* **130** 2345
- [7] Silva R A, Tirao G, Cusatis C, Andreetta J P 2005 *J. Cryst. Growth* **274** 512
- [8] Blasse G, Brill A 1970 *J. Lumin.* **3** 109
- [9] Tsunekawa S, Yamauchi H, Sasaki K, Yamaguchi Y, Fukuda T 1996 *J. Alloys Compd.* **245** 89
- [10] Li B, Gu Z N, Lin J H, Su M Z 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 1139
- [11] Dieke G H 1968 *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (New York: Interscience New York) p12
- [12] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4424
- [13] Newman D J, Betty N 2000 *Crystal Field Handbook* (Cambridge: Cambridge University Press) p43
- [14] Guo C X, Cui H B 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1409 (in Chinese) [郭常新, 崔宏滨 1996 物理学报 **45** 1409]
- [15] Ruyiperez F, Barandiaran A Seijo L 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 244703
- [16] Pascual J L, Schamps J, Barandiaran Z, Seijo L 2006 *Phys. Rev. B* **74** 104105
- [17] Andriesson J, Kolk E, Dorenbos P 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075124
- [18] Lin Q B, Li R Q, Wen Y H, Zhu Z Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 181 (in Chinese) [林秋宝, 李仁全, 王玉华, 朱梓忠 2008 物理学报 **57** 181]
- [19] Reid M F, Duan C K, Zhou H W 2009 *J. Alloys Compd.* **488** 591
- [20] Reid M F, Hu L S, Frank S, Duan C K, Xia S D, Yin M 2010 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** 2649
- [21] Rosen A, Ellis D E 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 3039
- [22] Hu L S, Reid M F, Duan C K, Xia S D, Yin M 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 045501
- [23] Pieteraon L V, Reid M F, Wegh R, Soverna S, Meijerink A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045113
- [24] Zhang Q L, Zhou W L, Liu W P, Ding L H, Luo J Q, Yin S T, Jiang H H 2010 *Acta Opt. Sin.* **30** 849 (in Chinese) [张庆礼, 周文龙, 刘文鹏, 丁丽华, 罗建乔, 殷绍唐, 江海河 2010 光学学报 **30** 849]
- [25] Newman D J, Betty N 2000 *Crystal Field Handbook* (Cambridge: Cambridge University Press) pp24–26

Ab-initio calculations of the crystal-field parameters and energy level structure for Yb^{3+} doped in tantalate*

Gao Jin-Yun¹⁾²⁾ Zhang Qing-Li^{1)†} Sun Dun-Lu¹⁾ Liu Wen-Peng¹⁾
Yang Hua-Jun¹⁾²⁾ Wang Xiao-Fei¹⁾²⁾ Yin Shao-Tang¹⁾

1) (Anhui Provincial Key Laboratory of Optical Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

(Received 1 July 2012; revised manuscript received 20 July 2012)

Abstract

In this paper, the DV- $X\alpha$ method of *ab-initio* calculations and the effective Hamiltonian model are introduced to calculate the crystal-field and spin-orbit parameters of rare earth ions doped in various crystals, especially for the crystal with low-symmetry. For the low-symmetry crystal, the number of parameters is more than that of energy levels, thus experimental energy levels fitting cannot determine all parameters, while *ab-initio* calculations can determine all crystal-field and spin-orbit parameters accurately. Firstly, the crystal-field and spin-orbit parameters of Yb^{3+} doped in GdTaO_4 crystal are calculated by this model, and then the energy level structure of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdTaO}_4$ is given and the continuous emission band of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdTaO}_4$ emission spectrum is analyzed, which is conducive to the laser tunable and laser mode-locking output, so $\text{Yb}^{3+}:\text{GdTaO}_4$ is a potential laser medium for high efficiency laser operation and new ultrashort pulse output. Also, the crystal-field and spin-orbit parameters of Yb^{3+} doped in YTaO_4 and ScTaO_4 are calculated by this model, and the energy level structures of $\text{Yb}^{3+}:\text{YTaO}_4$ and $\text{Yb}^{3+}:\text{ScTaO}_4$ are given, which leads to a conclusion similar to that drawn from the $\text{Yb}^{3+}:\text{GdTaO}_4$ crystal.

Keywords: rare earth tantalates, DV- $X\alpha$ method, effective Hamiltonian model, crystal-field parameters

PACS: 31.15.A–, 31.15.E–, 71.70.Ch, 75.10.Dg

DOI: 10.7498/aps.62.013102

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 90922003, 51172236, 50872135, 91122021) and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. YYYJ-1002).

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