

# Cr, Ca·YAG 晶体中四价 Cr<sup>4+</sup> 中心的晶场特性\*

陈 伟 徐 军 邓佩珍 乔景文 干福熹  
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

李富铭  
(复旦大学物理系, 上海 200433)

**摘 要** 综合分析了铬钙离子共掺钇铝石榴石晶体(Cr, Ca·YAG)可见光-近红外区的室温吸收光谱, 其中四配位和六配位的四价 Cr<sup>4+</sup> 离子光谱成分是共存的, 拟合得到的晶场参数符合光谱学的理论和实验规律, 并且这两类 Cr<sup>4+</sup> 中心的晶场性质均受到晶体中二价补偿离子 Ca<sup>2+</sup> 的影响。

**关键词** Cr, Ca·YAG 晶体, 晶场特性, 吸收光谱。

## 1 引 言

继六配位的三价 Cr<sup>3+</sup> 和 Ti<sup>3+</sup> 离子之后, 四配位的四价 Cr<sup>4+</sup> 离子成为第三个能够实用化的可调谐激光中心。它的激光输出位于 1100~ 1900 nm 波段的近红外区, 是石英类光纤通讯的理想光源, 对于信息高速公路计划具有重要意义。然而, 正如 1996 年度 CLEO 会议上指出的, 在它实用化之前, 仍需进一步研究若干问题: 可能的激发态吸收和无辐射跃迁或其它因素将导致激光增益和调谐波段受到限制, 这就涉及到激光中心能级结构的精确认识。

## 2 实 验

以中频感应加热提拉法工艺在铍金坩埚中生长共掺 Cr, Ca·YAG 晶体, 所用原材料 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 粉均为光谱纯。为区分三价和四价铬离子的光谱, 生长室内预先抽真空达  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa, 生长气氛为中性气体 N<sub>2</sub>, 然后再于含 O<sub>2</sub> 的空气中进行高温退火处理。样品切割垂直于 [1 1 1] 生长方向, 并且避开了中心小晶面应力区以免影响光谱测试。晶体的室温吸收光谱采用标准的 PERKIN-ELMER λ-9UV/VIS/NIR 分光光度计测定, 其波长精度优于 1 nm, 透过率精度为  $\pm 10^{-4}$ 。

## 3 结果和讨论

图 1 中曲线 A 是 Cr, Ca·YAG 生成态晶体在退火前的吸收光谱, 它的两个峰值位于 430

\* 国家博士后基金和中国科学院重点基金资助课题。

nm 和 600 nm 波长处的吸收宽带, 在峰位、带形和相对强度方面均与 Cr<sup>3+</sup>:YAG 晶体的相同<sup>[1]</sup>, 分别对应于八面体格位中三价 Cr<sup>3+</sup> 中心从基态 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 到激发态 <sup>4</sup>T<sub>1</sub> 和 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 的两个自旋允许的跃迁。该三价 Cr<sup>3+</sup> 中心处于中强场, 其发射以红光区的 R 线为特征。

生成态的 Cr, Ca:YAG 晶体在含有 O<sub>2</sub> 的空气中经过长时间的高温氧化退火处理之后, 吸收性质发生了明显变化。图 1 中曲线 B 为氧化后 Cr, Ca:YAG 晶体的吸收光谱, 与氧化前的(图 1 曲线 A) 比较, 可以发现: 1) 氧化前的 430 nm 和 600 nm 吸收宽带的强度在氧化后大幅度增加, 并且表观峰值具有较大的“红移”; 2) 氧化后产生了一个新的位于 750 nm~1200 nm 波段的近红外吸收带, 并且为几个峰的叠加结构。

Cr, Ca:YAG 晶体在氧化前后的 R 线发射强度基本相似(与文献[2] 相同), 反映出氧化后的晶体中三价 Cr<sup>3+</sup> 依然是主价态离子。四价 Cr<sup>4+</sup> 离子的浓度分析同样表明四价 Cr<sup>4+</sup> 中心的浓度较三价 Cr<sup>3+</sup> 中心的小得多(与文献[3] 相似)。因此, 在氧化退火前后的 Cr, Ca:YAG 中, 三价 Cr<sup>3+</sup> 离子的浓度没有发生大的变化, 可以将氧化后的光谱(图 1 曲线 B) 扣除氧化前的光谱(图 1 曲线 A), 则剩余部分即为 Cr, Ca:YAG 晶体氧化后新产生的吸收光谱, 如图 2 所示。其中位于 480 nm 和 610~650~670 nm 波长处的二峰带, 在强度和峰位上均有很大差异, 则 480 nm 峰的峰值和低能侧带形未受干扰而保持不变。以近似的洛仑兹线型, 将图 2 中位于 30000~17500 cm<sup>-1</sup> 区间的, 一个如此之宽且明显不对称的吸收结构(不可能仅对应于一个激发态能级), 在以上限定条件下分解为三个各自对称的吸收峰, 它们的峰值大约分别位于 345 nm、395 nm、480 nm 波长处。

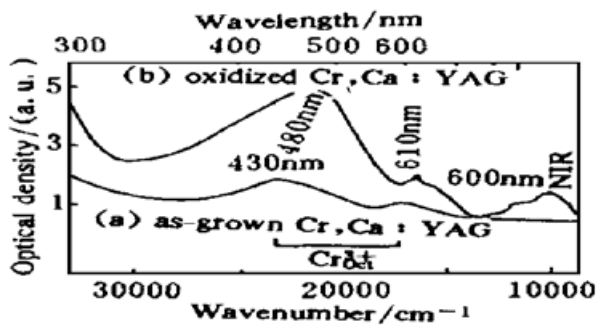


Fig. 1 Absorption spectra of as-grown (a) and oxidized (b) Cr, Ca:YAG crystal

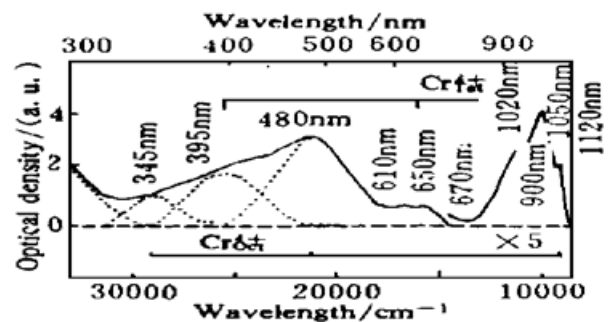


Fig. 2 Absorption spectra of Cr<sup>4+</sup> centres in oxidized Cr, Ca:YAG crystal

图 2 中的近红外吸收带, 是 Cr, Ca:YAG 晶体中四配位 Cr<sup>4+</sup> 中心的吸收<sup>[4]</sup>。然而, 对于具体的激发态分裂本文作以下分析: 按照图 3 四面体格位中 3d<sup>2</sup> 离子的 Tanabe-Sugano 能级结构图, 该带顶部 1020 nm 和 1050 nm 二峰最强, 明显对应于 Cr<sup>4+</sup> 中心 <sup>3</sup>A<sub>2</sub> 基态到 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 激发态的吸收跃迁; 位于高能侧的 900 nm 肩峰延伸到 750 nm 左右(约 13000 cm<sup>-1</sup>), 使得整个近红外吸收带显得不对称, 则 750~900 nm 波段的吸收在很大程度上不是 1020~1050 nm 二峰造成的, 因而此肩峰是具有相当强度的宽峰, 不可能对应于 <sup>1</sup>E 激发态非自旋允许且声子耦合极弱的吸收跃迁, 应该也对应于 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 激发态能级。由于四价 Cr<sup>4+</sup> 离子为非 Kramer 离子, 在低对称晶场以及旋轨耦合作用下, 其能级简并度可以完全解除。与 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 激发态相似, 能量更高的三重态 <sup>3</sup>T<sub>1</sub> 也将分裂为三个子能级, 它们的吸收对应于黄红光区的 610 nm~650 nm~670 nm 三峰。如果近似地以 D<sub>2d</sub> 对称性分析 Cr<sup>4+</sup> 中心的晶场能级, 则 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 激发态分裂之上能级为 <sup>3</sup>E 双重态能级, 加上旋轨耦合作用使之分裂, 与图 2 中 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 分裂为三峰的情况也是符合的。然而, 将 1020 nm 峰归因于 D<sub>2d</sub> 对称下的 <sup>3</sup>E 双重态, 它就应该在 x 和 y 两个偏振方向均为允许。

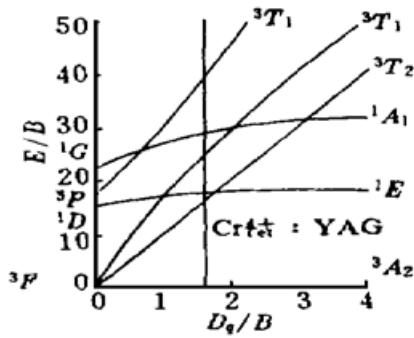


Fig. 3 Tanabe-Sugano energy level diagram of tetrahedral  $\text{Cr}^{4+}$  centre

但是, 此近红外吸收带的偏振吸收强度却表明, 只在一个方向上允许<sup>[4]</sup>。由于这个原因, 在晶场参数的拟合中没有考虑 $^3E$  双重态在吸收带形中重心偏离的修正, 而是认为 $^3T_1$  和 $^3T_2$  激发态在立方场中的平均峰位大约位于 640 nm 和 985 nm 处, 则  $\text{Cr}^{4+}$  中心晶场参数的计算结果是:  $Dq = 1015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 635 \text{ cm}^{-1}$ 。将  $Dq/B = 1.60$  标示于图 3 中, 它清楚地表明在 Cr, Ca·YAG 晶体中,  $\text{Cr}^{4+}$  中心处于弱晶场, 与部分文献报导的结果基本相同(例如[5])。但也有文献(例如[6])认为它处于强场, 而这是与  $\text{Cr}^{4+}$  中心的发光呈现宽带形式不相符合的。

根据  $\text{Cr}^{4+}$  中心的晶场参数本文作以下分析: 1) 预期  $^1E$  激发态能级大约位于 900~ 990 nm 之间, 不可能低于  $^3T_2$  低能量激发态 1020 nm 和 1050 nm 二峰, 则  $^1E$  不是  $\text{Cr}^{4+}$  中心的发光能级, 与  $\text{Cr}^{4+}$  中心的发光呈现宽带形式相符。2) 预期  $\text{Cr}^{4+}$  中心的  $^3T_1(^3P)$  激发态的吸收位于 410 nm, 与图 2 中 395 nm 吸收带的位置基本一致。说明本文关于  $\text{Cr}^{4+}$  中心激发态能级的分析是合理的。因此, 在 Cr, Ca·YAG 晶体的调谐激光波段, 将发生  $^3T_2$  能级到  $^3T_1$  能级的组态禁戒而较弱的激发态吸收, 预期峰位大约在 1300 nm 到 1900 nm 之间。它必然影响到  $\text{Cr}^{4+}$  中心长波侧激光的增益和调谐性能, 而短波侧所受激发态吸收的影响相对较小。

图 2 中分解得到的三个吸收峰是 Cr, Ca·YAG 晶体氧化后的结果, 其中的 395 nm 峰和黄红光区的 610 nm~ 650 nm~ 670 nm 吸收带已被归因于  $\text{Cr}^{4+}$  中心, 并不认为 610 nm(和 480 nm) 峰是氧化前晶体中  $\text{Cr}^{3+}$  中心  $^4T_2$  激发态 600 nm(和  $^4T_1$  激发态 430 nm) 吸收峰(图 1)的“红移”; 因为没有理由认为在氧化过程中, 三价  $\text{Cr}^{3+}$  离子的浓度在上升(应该是  $\text{Cr}^{3+}$  被氧化而失电子成为  $\text{Cr}^{4+}$ )。同样, 晶体中氧空位的浓度在氧化退火过程中经过补氧, 也是应该在下降的, 则图 2 中的 345 nm 和 480 nm 吸收峰也不太可能是由于晶体中的色心吸收所致。因此, 它们可能是对应于氧化后在晶体中新产生的六配位四价  $\text{Cr}^{4+}$  中心, 它处于八面体格位中。在此格位中的  $3d^2$  和  $3d^3$  离子的吸收带形非常相似, 区别在于它们的锐线吸收在红光区还是近红外区。观察图 2 中近红外吸收带的 1120 nm 峰, 在低能长波侧它没有展宽, 则并非是一个强的宽峰, 因而它不是  $\text{Cr}^{4+}$  中心  $^3T_2$  激发态的分裂能级。有的文献(例如[6])认为 1120 nm 峰可能是  $\text{Cr}^{4+}$  中心的  $^1E$  激发态的吸收, 但却难以解释  $^1E$  发光何以呈现宽带结构。本文根据图 4 八面体格位中  $3d^2$  离子的 Tanabe-Sugano 能级结构图, 将这个窄而弱的 1120 nm 峰归因于  $\text{Cr}^{4+}$  中心的  $^1T_2$  和 / 或  $^1E$  激发态。同时, 指认 480 nm 吸收峰为该中心的  $^3T_2$  激发态, 345 nm 吸收峰为该中心  $^3T_1$  激发态(若指认该中心  $^3T_1$  激发态对应 290 nm 吸收带<sup>[7]</sup>, 则不能以  $\text{Cr}^{4+}$  来拟合光谱, 因为 Racah B 参数反常), 计算得到中心  $\text{Cr}^{4+}$  的晶场参数:  $Dq = 2220 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 605 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 2510 \text{ cm}^{-1}$ 。将  $Dq/B = 3.66$  标示于图 4 中, 它清楚地显示在 Cr, Ca·YAG 晶体中的  $\text{Cr}^{4+}$  中心处于强场。

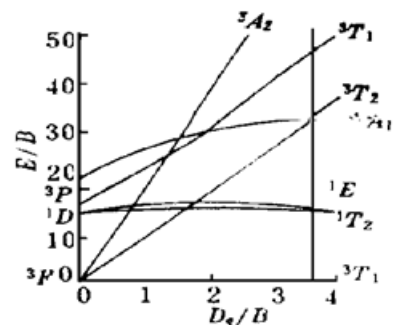


Fig. 4 Tanabe-Sugano energy level diagram of octahedral  $\text{Cr}^{4+}$  centre

Table 1. Crystal field parameters of octahedral and tetrahedral Cr<sup>4+</sup> in YAG/cm<sup>-1</sup>

	$Dq$	$B$	$C$	$Dq/B$	$C/B$
Free Cr <sup>3+</sup>		918	3850		4.19
Cr <sub>oct</sub> <sup>3+</sup>	1640	650	3250	2.52	5.00
Free Cr <sup>4+</sup>		1039	4238		4.08
Cr <sub>oct</sub> <sup>4+</sup>	2220	605	2510	3.66	4.15
Cr <sub>tet</sub> <sup>4+</sup>	1015	635		1.60	

在表 1 中列出了 Cr, Ca·YAG 晶体中 Cr<sub>oct</sub><sup>3+</sup>、Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 和 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心的晶场参数, 可以发现: (i) 同样处于八面体格位中的 Cr<sub>oct</sub><sup>3+</sup> 和 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 中心, 随着价态的升高,  $Dq$  增大而  $B$  减小。这是由于多余的正电荷更紧密地吸引配体, 使得晶场强度和电子间相互作用增强, 也符合光谱学的实验规律。(ii) 四面体格位的晶场强度理论上是八面体格位的 4/9, 而 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 和 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 的  $Dq$  值变化也正确反映出这一点。(iii) 由于共价键效应, Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 的  $B$  和  $C$  值, 以及 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 的  $B$  值均小于自由离子的  $B$  和  $C$  值, 而 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 的  $C/B$  值大于自由离子的  $C/B$  值。以上充分说明本文关于 Cr, Ca·YAG 晶体中 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 和 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心的能级指认分析是正确的, 即在晶体中同时存在有六配位 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 和四配位 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 两类四价 Cr<sup>4+</sup> 中心。

在图 5 中示出了 YAG 基质晶体的结构<sup>[8]</sup>, 对于共掺 Cr, Ca·YAG 晶体, Ca<sup>2+</sup> 取代十二面体中的 Y<sup>3+</sup>, Cr<sup>4+</sup> 则分别取代八面体和四面体格位中的 Al<sup>3+</sup>。显然, 二价 Ca<sup>2+</sup> 离子对其配位氧离子 M、N、P 的束缚较 Y<sup>3+</sup> 松散, 四价 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 对于 M、N、P 的束缚较 Al<sub>oct</sub><sup>3+</sup> 紧密, 同时四价 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 对其顶点的 P 可能也存在较紧密的束缚。考虑到八面体是与十二面体共面连接的, 而它们均与四面体共点连接, 则配位氧离子 M、N、P 应该均倾向于向 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 中心靠拢, 而 P 则同时具有偏离 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心的趋势。如此将导致: 1) Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心与配体间距增大, 使得 2p 和 3d 电子云之间的交迭程度减弱, 从而降低屏蔽效应, 导致 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 的  $B$  值有所升高, 并且超过 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 的 605 cm<sup>-1</sup> 而为 635 cm<sup>-1</sup>, 使其处于弱晶场环境。2) Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 中心与配体间距减小, 同时使其 3d 电子云收缩, 则在此二者的共同作用下, 导致 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 的  $Dq$  值有较大提高, 而为 2220 cm<sup>-1</sup>, 则使其处于高晶场环境。正是由于晶体中的二价 Ca<sup>2+</sup> 离子, 以及因此而产生的四价 Cr<sup>4+</sup> 离子, 在替代价态不等的 Y<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 离子后, 它们之间的相互作用将引起晶格相对较大的畸变, 使得 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 和 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心的格位对称性发生变化。其中, Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心从 S<sub>4</sub> 下降到 D<sub>2d</sub> 对称还不能正确地反映它的偏振行为, 说明各中心之间的相互作用是相当强烈的, 同时也表明以上对晶场参数的分析是正确的。

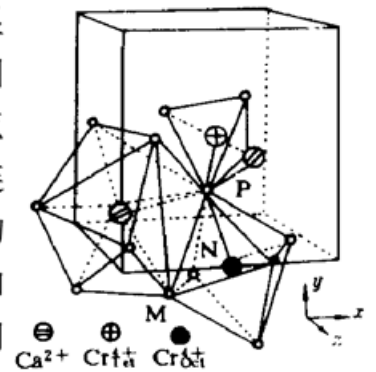


Fig. 5 Crystal structure of YAG

**结 论** 根据晶场光谱及其参数的综合分析, 在 Cr, Ca·YAG 晶体中六配位 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 和四配位 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心是共存的, 它们分别处于强场和弱场, 其中 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 激光中心的发光能级确实是 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> 的最低激发态能级, 而它的长波侧发射受到一定程度的激发态吸收损害。首次得到合乎光谱学规律的 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 中心晶场参数, 不仅解决了关于 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心形成机制的困难, 而且此参数在与 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心的比较中发现, 晶体中非三价 Ca<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>4+</sup> 离子之间强烈的相互作用将导致格位对称性相对较大的畸变, 对于 Cr<sub>oct</sub><sup>4+</sup> 和 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心的晶场特性均有作用, 从而很可能影响到 Cr<sub>tet</sub><sup>4+</sup> 中心的发射性质。因此, 为生长更适合于出射可调谐激光的 Cr, Ca·YAG 晶体, 考虑适当的掺杂浓

度将是有益的。

作者衷心感谢钟鹤裕、陈杏达、王浩炳、王四亭等对本工作的全力支持和帮助。

### 参 考 文 献

- [1] D. L. Wood, J. Ferguson, K. Knox *et al.*. Spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  in various octahedral crystal fields. *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**(4) : 890~ 898
- [2] B. M. Tissue, W. Jia, Lizhu Lu *et al.*. Coloration of chromium doped yttrium aluminium garnet single crystal fibers using a divalent codopant. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(7) : 3775~ 3777
- [3] A. G. Okhrimchuk, A. V. Shestakov. Performance of YAG· $\text{Cr}^{4+}$  laser crystal. *Optical Materials*, 1994, **3** : 1~ 13
- [4] H. Eilers, K. R. Hoffman, W. M. Dennis *et al.*. Saturation of 1.064  $\mu\text{m}$  absorption in Cr, Ca· $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(25) : 2958~ 2961
- [5] W. Jia, H. Liu, Y. Wang *et al.*. Origin of the NIR emission in Cr-doped forsterite,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . *J. Lumines.*, 1994, **60/61** : 158~ 161
- [6] S. Kuck, U. Pohlmann, K. Petermann *et al.*. High resolution spectroscopy of  $\text{Cr}^{4+}$  doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . *J. Lumines.*, 1994, **60/61** : 192~ 194
- [7] L. I. Krutova, N. A. Kulagin, V. A. Sandulenko *et al.*. Electronic state and positions of chromium ion in garnet crystals. *Soviet Physics of Solid State*, 1989, **31**(7) : 1193~ 1196
- [8] S. C. Abrahams, S. Geller. Refinement of the structure of a Grossularite garnet. *Acta Cryst.*, 1958, **11** : 437~ 440

## Crystal-Field Spectra of Cr, Ca·YAG Crystal

Chen Wei    Xu Jun    Deng Peizhen    Qiao Jinwen    Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Li Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 18 November 1997)

**Abstract** High quality optical crystal of Cr, Ca·YAG was grown by Czochralski method and annealed in an oxidization atmosphere successfully in our laboratory. VIS-NIR absorption spectra, crystal-field parameters and characteristics of  $\text{Cr}^{4+}$  centres in the crystal, which are influenced by divalent compensation  $\text{Ca}^{2+}$  ion, are determined and analyzed in detail. Some evidences suggest that a reasonable doping concentration would be favourable to emitting tunable laser from such a laser crystal.

**Key words** Cr, Ca·YAG crystals, crystal-field characteristics, absorption spectra.