

文章编号: 0253-2239(2002)03-0374-05

液相外延生长 Cr,Ca:YAG 晶体的光谱特性*

高 涛¹⁾** 成建波¹⁾ 饶海波¹⁾ 姜东升²⁾ 周寿桓²⁾

(1), 电子科技大学光电子技术系, 成都 610054
(2), 华北光电技术研究所, 北京 100015

摘要: 由液相外延方法在 YAG 晶体衬底上得到了可饱和吸收的 Cr,Ca:YAG 晶体外延层, 给出了 Cr,Ca:YAG 晶体外延层在 500 nm~1500 nm 范围内的室温吸收光谱曲线。分析表明, 由外延方法获得的 Cr,Ca:YAG 晶体吸收光谱的主要特征与提拉法晶体基本相同, 但发现在 750 nm 左右存在一个弱的吸收峰。这个吸收峰极有可能产生于四面体格位的 Cr^{5+} , 可以归属到电偶极容许的 ${}^2B_1(^2E) \rightarrow {}^2B_2(^2T_2)$ 跃迁。

关键词: Cr,Ca:YAG; 液相外延; Cr^{5+} ; 吸收光谱

中图分类号: O734 文献标识码: A

1 引 言

被动调 Q 微激光器是调 Q 激光器领域的一个重要研究方向, 可以实现高脉冲能量和高的峰值功率输出, 在测距、污染监控、非线性光学研究和遥视等领域有广泛的应用。

目前应用的被动调 Q 开关材料主要有有机染料和无机色心晶体。有机染料由于受热稳定性差、破坏阈值低、易老化等缺点, 用于连续调 Q 激光器时需附加循环冷却系统; 而色心晶体如 LiF:F_2^- 色心浓度低、激发态寿命短的特点, 使用时需较大尺寸的晶体, 造成内耗大, 且色心随时间衰退会严重地缩短激光器的稳定运行寿命。研究发现, Cr 和 Ca 共掺的 YAG 晶体在 800 nm~1200 nm 有可饱和吸收特性, 而且硬度高、导热性好、损伤阈值高、化学物理性质稳定, 是用作 Nd^{3+} 掺杂材料(如钕玻璃、YAG、 YVO_4 晶体)激光波段(如 1064 nm)被动调 Q 开关的理想材料, 特别适用于高功率与高重复频率被动调 Q 固体激光器^[1,2]。

通常双掺杂 Cr,Ca:YAG 可饱和吸收晶体是用提拉法或浮区法制备的, 这类晶体的光谱特性已经研究得较清楚^[3,4]。激光增益介质和这种 Cr,Ca:YAG 晶体材料通过粘合形成 1 mm 左右的谐振腔, 再由激光二极管抽运构成被动调 Q 微激光器,

可实现超短脉冲(ns-ps 数量级)高峰值功率(大于 10 kW)高脉冲重复频率(大于 6 kHz)的单频 TEM_{00} 脉冲输出, 且这种高峰值光强度的输出脉冲无需聚焦就可直接用于倍频产生绿色波长为 532 nm、紫色波长为 355 nm、紫外波长为 266 nm 的激光输出^[5]。但是这种组合式激光器对粘接剂与装配技术提出了苛刻的要求, 虽然有可以优化分离元件来优化整体激光器性能的优点, 但整体造价太高, 限制了应用范围。

液相外延(LPE)技术可以克服上述缺点。在熔体中以外延生长方式在 1 mm 左右厚度的 Nd:YAG 晶片上直接生长出一层 30 μm ~250 μm 厚度的 Cr,Ca:YAG 利用晶片的两个端面组成激光谐振腔, 与激光二极管抽运源组成的单片式激光器, 尺寸也只有几十个 cm^3 , 从而真正实现器件的小型化。而且, 通过调整液相成份和外延生长时间, 可以方便地控制 Cr,Ca:YAG 外延层厚度和 Cr^{4+} 在晶体中的格位浓度, 从而达到优化整个被动调 Q 微激光器的综合性能^[6]。尽管已有这方面的被动调 Q 性能研究的初步报道, 但是文献[6]尚未报道这种方式制备的可饱和吸收体 Cr,Ca:YAG 的光谱研究。显然, 这方面的资料对丰富 Cr,Ca:YAG 的光谱数据, 以及这种被动调 Q 微激光器设计与制造都至关重要。

本文拟在未掺杂的 YAG 基底上, 以液相外延方式生长出 Cr,Ca:YAG 单晶, 从测试吸收光谱出发研究了 Cr,Ca:YAG 的光谱特征, 简要介绍了 Cr,Ca:YAG 晶体结构特点, 介绍了实验过程, 给出实验结果并进行了讨论。

* 国防科技预研基金(99J2.1.3DZ0202)资助课题。

** 通讯地址: 四川大学物理系, 成都 610065。

E-mail: gthhl@263.net

收稿日期: 2001-03-05; 收到修改稿日期: 2001-04-23

2 Cr,Ca:YAG 晶体结构

YAG 属于立方型的石榴石晶体,其空间群为 $Ia3\bar{d}(O_h^{10})$ 。它的标准化学计量式为 $Y_3Al_5O_{12}$,其中每一个晶胞由 8 个这样的计量式构成(包含 160 个原子),Y 占据十二面体格位,Al 分别占据八面体格位和四面体格位,而 O 处于上述三种格位的配位位置^[7]。从空间看,每一个四面体周围最近邻位置有两个十二面体,在次近邻位置还对称分布着 4 个十二面体、4 个八面体和 4 个四面体。每一个 O 离子为 2 个十二面体、一个八面体和一个四面体所共有。晶格常数为 1.200 nm。处于四面体格位的 Al^{3+} 离子与其最邻近的 4 个 O^{2-} 离子构成 AlO_4^{4-} 离子团簇属于 D_{2d} 群,每一 Al-O 键间夹角偏离正四面体的键间角为 2.51° 。

当 YAG 掺杂 Cr^{3+} 和 Ca^{2+} 后,主体晶格仍然保持 YAG 的晶格特征, Cr^{3+} 可能占据部分 Al^{3+} 离子的八面体格位和四面体格位,而 Ca^{2+} 离子半径太大,只可能占据十二面体格位^[8]。表 1 列出了相关阳离子的晶体学半径。由于 Ca^{2+} 为二价,取代 Y^{3+} 的三价格位,所形成的缺价会对其最邻近四面体格位上的 Cr^{3+} 进行电荷补偿,从而使 Cr^{3+} 被氧化成 Cr^{4+} 。这已为大量的光谱实验所证实^[9~11]。研究表明,正是这种电荷价位补偿作用形成的 Cr^{4+} 使得 Cr,Ca:YAG 晶体在 800 nm~1200 nm 范围内有较大的基态吸收截面 $\sigma_{gs} = 1.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ 和小的激发态吸收截面 $\sigma_{es} = 1.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-2}$ 以及高的吸收消光比 $(\sigma_{gs}/\sigma_{es} = 8.9)$ ^[12],这一特性使得它对该波长范围内的激光具有饱和调 Q 作用。

Table 1 Ionic radii of cations in Cr,Ca:YAG crystal^[8]

ions	ionic radii / nm		
	dodecahedron	octahedron	tetrahedron
Y^{3+}	0.1015	0.0892	
Al^{3+}		0.053	0.039
Cr^{3+}		0.0615	
Cr^{4+}		0.055	0.044
Ca^{2+}	0.1120	0.10	

3 Cr,Ca:YAG 单晶外延层的制备和吸收谱观测

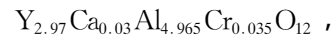
Nd^{3+} 掺杂晶体的激光要有饱和调 Q 作用,必须在 800 nm~1200 nm 有饱和吸收特性。在 YAG 主体晶格中单纯添加 Cr^{3+} 或 Ca^{2+} 都不可能具有此特

性。分析表明,这种特性是 Cr^{4+} 在 YAG 主体晶格场作用下而形成的。在双掺 Cr^{3+} 和 Ca^{2+} 的 Cr,Ca:YAG 晶体中, Ca^{2+} 取代部分十二面体格位 Y^{3+} 所产生的电荷缺价补偿其最邻近的四面体格位 Cr^{3+} (四面体格位 Al^{3+} 被 Cr^{3+} 取代),从而形成 Cr^{4+} 。因此制备 Cr,Ca:YAG 晶体的关键是调整熔体中 Cr^{3+} 与 Ca^{2+} 的浓度,达到控制在 Cr,Ca:YAG 晶体中产生适当浓度的 Cr^{4+} ,以满足需要。

在 YAG 外延熔液配料中加入 CaO 和 Cr_2O_3 成分,配方如下(单位:g)

CaO	Cr_2O_3	Al_2O_3	Y_2O_3	B_2O_3	PbO
0~1.0	5.0~12.0	6.52	3.85	11.65	450

采用液相外延工艺,在 YAG 单晶衬底上沿 111 方向可得到一定掺杂浓度和厚度的双面单晶外延层。外延层颜色,随掺杂浓度的加大,由无色、棕红色、棕褐色向棕黑色逐步加深。能谱分析表明,本文得到的 Cr,Ca:YAG 的成份为



Cr^{3+} :YAG 为



实验还测试了上述 Cr,Ca:YAG 外延层在 500 nm~1500 nm 波段的室温吸收光谱,所使用的分光光度仪型号为日立的 U-3501 型。由于外延层晶体在 YAG 基片上的厚度只有几十到上百微米,因此无法单独分析。给出的吸收光谱是 Cr,Ca:YAG 与 YAG 衬底晶体总体吸收,考虑到未掺杂的 YAG 晶体在可见和近红外波段内无特征吸收峰,其在实验波段的吸收可视对外延层光谱的简单叠加,总的吸收光谱主要反映 Cr,Ca:YAG 晶体外延层的光谱特征。

4 实验结果及分析讨论

采用液相外延方法,在未掺杂的 YAG 基底的两个面上生长了 Cr,Ca:YAG 晶体外延层($2 \mu\text{m} \times 75.6 \mu\text{m}$)。图 1 是室温下 Cr,Ca:YAG 外延层的 500 nm~1500 nm 吸收曲线。图中虚线表示样品在空气中 1380 °C 高温下经过 38 h 退火处理后的吸收光谱,而实线表示样品未经任何处理的情况(图中已忽略了 400 nm 附近强度极大的吸收峰)。

4.1 Cr^{4+} 的吸收光谱

从图 1 中可以发现,Cr,Ca:YAG 外延层在可见及近红外波段存在两个较强的吸收带,分别是 600 nm~700 nm 和 800 nm~1200 nm。这与提拉

法生长的 Cr,Ca:YAG 晶体的吸收光谱特征一致,主要对应的是在 YAG 主晶格场作用下处于四面体格位 Cr⁴⁺ 的电子跃迁能量^[3,4,9~11]。可见,外延生长的 Cr,Ca:YAG 晶体也具有饱和吸收特性。

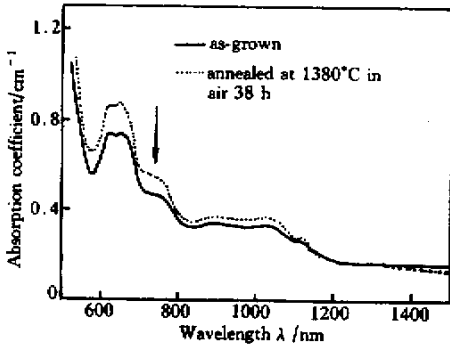


Fig. 1 Spectrum of Cr,Ca:YAG (Y_{2.97}Ca_{0.03}Al_{4.965}Cr_{0.035}O₁₂) grown by LPE at room temperature, thick 75.9 μm
Cr⁴⁺ 的电子组态 3d², 耦合谱项为 ¹G + ³F + ¹D + ³P + ¹S。在 T_d 对称场作用下, 这些谱项发生分裂, 如 ³F = ³A₂ ⊕ ³T₁ ⊕ ³T₂。在双掺杂的 Cr,Ca:YAG 晶体中, 因电荷补偿而形成的 Cr⁴⁺ (处于四面体格位) 局域对称性具有 D_{2d} 对称性 (仅考虑最近邻的 O²⁻ 离子), 这种对称性是正四面体 (T_d 群) 沿 z 轴小变形所致。在这种对称场的作用下谱项会进一步发生分裂, 例如 ³A₂ → ³B₁; ³T₁ → ³A₂ + ³E; ³T₂ → ³B₂ + ³E 这样, ³F → ³B₁ ⊕ ³A₂ ⊕ ³B₂ ⊕ ²³E。参照 Eilars 等对 Cr⁴⁺ 吸收谱带的归属和 Riley 的计算结果^[3,4], 可将 600 nm~700 nm 的可见光吸收带归属为 ³B₁(³A₂) → ³E(³T₁) 的跃迁, 近红外吸收带 800 nm~1200 nm 归属为 ³B₁(³A₂) → ³A₂(³T₁) 跃迁。在 600 nm~700 nm 的可见光吸收带有双峰结构, Eilars 等认为可能是因 ³E(³T₁) 能级在更低的低对称性分量 (D₂ 对称性) 作用下发生分裂所致^[3]。

晶体中处于八面体格位的 Cr³⁺ 对在 600 nm~700 nm 的可见光吸收带还有一定贡献, 但是由于存在中心对称性, 振子强度较小, 其吸收峰被四面体格位 Cr⁴⁺ 的吸收峰所覆盖^[3,4,11]。

4.2 Cr⁵⁺ 的吸收光谱

对图 1 的仔细观察还可以发现, 在可见光吸收带和近红外吸收带即 700 nm~800 nm 之间有一个明显的肩部 (图中用箭头指示)。如果考虑去掉吸收带边缘的叠加效应, 这个肩部应该对应存在一个吸收峰。

由 Cr³⁺:YAG 外延层的吸收光谱 (见图 2) 以及晶体中 Cr³⁺ 的吸收光谱分析^[9,10] 可知, Cr³⁺ 吸收谱中不

存在 λ ≈ 750 nm 的吸收峰。对提拉法生长 Cr,Ca:YAG 的光谱实验以及 Cr⁴⁺ 能级计算也表明在此波长范围内不存在吸收峰^[4]。单掺杂 Ca²⁺:YAG 晶体的吸收谱实验同样表明不存在该波长范围的吸收^[13]。此外, 尽管因电荷补偿可能形成 Cr⁶⁺, 但是 Cr⁶⁺ 为满壳层体系, 对应的吸收能量较大, 应在紫外光谱部分。显然工艺因素也可以排除, 从图 1 中可见在高温氧化性气氛中, 样品经 38 h 退火处理的吸收谱主要特征与未处理的基本相同。

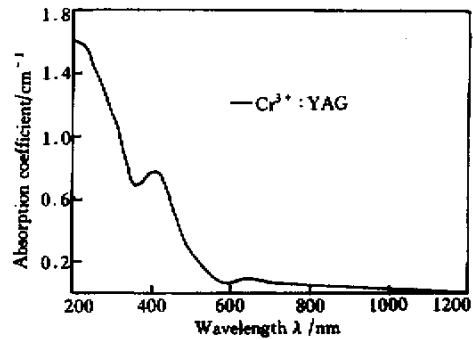


Fig. 2 Spectrum of Cr:YAG grown by LPE at room temperature, thick 15 μm

通常在提拉法生长的 Cr,Ca:YAG 晶体中, 除大量本征价位的 Cr³⁺ 外, 已经证实由于 Ca²⁺ 的电荷补偿作用, 还有一定浓度的处于四面体和八面体格位的 Cr⁴⁺、Cr⁶⁺ 存在^[9,14]。这些特征在液相外延 Cr,Ca:YAG 晶体的吸收光谱中也有反映。针对 750 nm 左右的弱吸收峰, 我们认为这是由于 Cr,Ca:YAG 外延层中 Cr³⁺ 在 Ca²⁺ 的电荷补偿作用下形成 Cr⁵⁺ 的缘故。Cr⁵⁺ 可能占据四面体或八面体格位。

首先分析在四面体格位的情况。Cr⁵⁺ 电子组态为 3d¹, 其自由态离子谱项为 ²D。它在 T_d 对称性场的作用下分裂为 ²E 和 ²T₂, 其能级关系可表示为图 3。YAG 晶体中 [CrO₄]³⁻ 离子的配位场参量 10D_q ≈ 12500 cm⁻¹^[15]。图中还表示出了 ²E 和 ²T₂ 在 D_{2d} 场作用下的能级分裂结果, 在 YAG 晶格场中

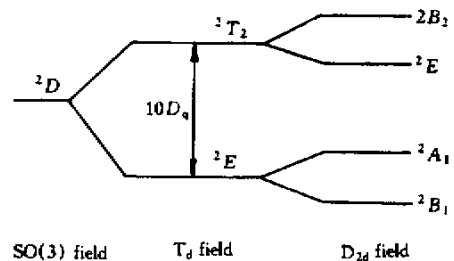


Fig. 3 Energy levels of Cr³⁺ (3d¹) in the D_{2d} crystal field

这种分裂大约在 $1000\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 的数量级^[16]。Cr,Ca:YAG 晶体中处于四面体格位离子的势场对称性正是 D_{2d} , 因此将 Cr,Ca:YAG 外延层吸收谱中 $\lambda \approx 750\text{ nm}$ (跃迁能量为 $1.35 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$) 的吸收峰可归属到电偶极容许的 ${}^2B_1({}^2E) \rightarrow {}^2B_2({}^2T_2)$ 跃迁, 它的能量数量级是合理的。

实际上 $[\text{CrO}_4^{3-}]$ 掺杂的 $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Cr}$ 晶体以及 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Cr}$ 晶体的吸收光谱中 13500 cm^{-1} 附近确实存在一个明显的吸收峰, 而且这两种晶格场中 Cr^{5+} 的局域势场对称性也是 D_{2d} , 与 Cr,Ca:YAG 晶体中四面体格位 Cr^{4+} 的势场对称性相同^[17]。因此可以预测, 液相外延生长的 Cr,Ca:YAG 单晶的发射谱也应该有两个谱峰, 分别在 9100 cm^{-1} (对应于四面体格位 Cr^{5+}) 附近和 $6000\text{ cm}^{-1} \sim 8000\text{ cm}^{-1}$ (四面体格位 Cr^{4+}) 之间。其中 9100 cm^{-1} 与 $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Cr}$ 晶体以及 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Cr}$ 晶体的相近, 而 $6000\text{ cm}^{-1} \sim 8000\text{ cm}^{-1}$ 则与提拉法 Cr,Ca:YAG 单晶的发射谱相位对应。

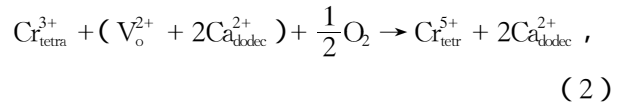
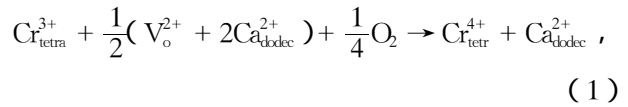
其次, 再考虑 Cr^{5+} 在八面体格位的能级分裂情况。由于八面体和四面体的配位场参量 $[10D_q]$ 的比例为 $1:-4/9$ 关系, 因此八面体晶场参量为四面体的 $9/4$, 对应的跃迁能量大约为 $12500 \times 4/9 = 5555.6\text{ cm}^{-1}$, 吸收谱峰只可能出现在 1800 nm 左右。考虑到 Cr,Ca:YAG 晶体中八面体 Cr-O 键较四面体 Cr-O 键的长度稍长, 晶场分裂参量小于上述计算值, 对应的吸收波长将大于 1800 nm 。这样, 也就排除了八面体格位的 Cr^{5+} 产生 $\lambda \approx 750\text{ nm}$ 吸收峰的可能性。

由此可见, 在 Cr,Ca:YAG 单晶外延层的吸收谱中, $\lambda = 750\text{ nm}$ 的弱吸收峰极有可能产生于晶体中四面体格位的 Cr^{5+} , 可以归属到电偶极容许的 ${}^2B_2({}^2E) \rightarrow {}^2B_1({}^2T_2)$ 跃迁。

4.3 液相外延 Cr,Ca:YAG 单晶中 Cr^{5+} 的可能形成途径

图 1 中, Cr,Ca:YAG 外延层吸收谱中 $\lambda \approx 750\text{ nm}$ 峰在液相外延生长晶体中本身即已存在, 而且如果扣除 Cr^{4+} 在 $600\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ 的吸收带边缘叠加, 会发现退火处理对此 ($\lambda \approx 750\text{ nm}$) 峰强度的影响不明显。由此可以推断, 在液相外延生长过程中, 不仅形成 Cr^{4+} , 还有相当数量的 Cr^{5+} 生成。参照 Sugimoto 对提拉法生长 Cr,Ca:YAG 晶体退火影响 Cr^{4+} 浓度的模型^[14], 可作如下推断: 液相外延生长过程中, 在固-液界面的固体一侧可能有如下两个

过程发生:



(1) 式表示进入四面体格位 Cr^{3+} 在一个邻近的占据十二面体中心格位的 Ca^{2+} 电荷作用下, 使其邻近的氧缺位复合消失, 而被氧化生成了 Cr^{4+} 。(2) 式表示在两个邻近 Ca^{2+} 电荷作用下生成了 Cr^{5+} , 造成外延晶体中氧缺位浓度极低, 因此退火处理对晶体吸收光谱的影响不明显。相反, 提拉法单晶生长是惰性气体保护的, 氧缺位浓度相当高^[12,14], 在高温退火时 (1) 式很容易发生, 使 Cr^{4+} 的浓度极大地增加; 而 (2) 式只有在晶体中 Ca^{2+} 浓度较高时才可能发生, 由此可解释通常的提拉法生长 Cr,Ca:YAG 晶体的吸收光谱中不存在 $\lambda \approx 750\text{ nm}$ 峰的原因。

实际应用中, 在用于 $\lambda = 808\text{ nm}$ 激光二极管抽运 Nd:YAG 激光器的饱和调 Q 时, $\lambda \approx 750\text{ nm}$ 的肩峰存在于饱和吸收体 Cr,Ca:YAG 晶体的吸收光谱中是有利的, 它会造成激光器的阈值增高, 以及电光或光光效率下降。因此必须考虑抑制 Cr,Ca:YAG 外延层晶体中 Cr^{5+} 的产生, 或者在激光器设计时考虑降低其影响。

结论 实验研究了在未掺杂的 YAG 衬底上液相外延生长 Cr,Ca:YAG 外延层的室温吸收光谱特性。观察到了 $600\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ 归属于 ${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3E({}^3T_1)$ 和 $800\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ 归属于 ${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3A_2({}^3T_1)$ 的两个吸收带, 这与提拉法生长 Cr,Ca:YAG 单晶中位于四面体格位 Cr^{4+} 的吸收光谱特征相吻合。

此外, 还发现在 $700\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ 之间存在一个 $\lambda \approx 750\text{ nm}$ 的弱吸收峰。这个峰极有可能产生于晶体中四面体格位的 Cr^{5+} , 可把它归属于电偶极容许的 ${}^2B_2({}^2E) \rightarrow {}^2B_1({}^2T_2)$ 跃迁。分析认为, 这种四面体格位的 Cr^{5+} 可能是在液相外延过程中就已经由 Ca^{2+} 的电荷补偿而产生了。

结果还表明, 氧化性气氛下高温长时间退火对这种液相外延生长 Cr,Ca:YAG 晶体外延层的室温吸收光谱特性的影响不明显, 这主要是晶体中不存在大量的氧缺位, 退火不能显著改变晶体中 Cr^{4+} 和 Cr^{5+} 的浓度。

参 考 文 献

- [1] Andrausekas M, Kennedy C. Tetravalent chromium solid states passively Q-switch for Nd:YAG laser system. *OSA Proceeding Series*, 1993, **10** 393~397
- [2] Yankov P. Cr⁴⁺:YAG Q-switching of Nd-host laser oscillators. *J. Phys. (D):Appl. Phys.*, 1994, **27**(12): 1118~1120
- [3] Eilers H, Hommerich U, Jacobsen S M *et al.*. Spectroscopy and dynamics of Cr⁴⁺ doped Y₃Al₅O₁₂. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **49**(22):15505~15513
- [4] Riley M J, Krausz E R, Manson N B *et al.*. Selectively excited luminescence and magnetic circular dichroism of Cr⁴⁺-doped YAG and YGG. *Phys. Rev. (B)*, 1999, **59**(3):1850~1856
- [5] Zayhowski J J, Dill III C. Diode-pumped passively Q-switched picosecond microchip laser. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(4):1427~1429
- [6] Guillot D. Microlasers: Short pulse increase applications. *Photonics Spectra*, 1998, (2):143~146
- [7] Euler F, Bruce J A. Bruce, oxygen coordinates of compounds with garnet structure. *Acta Cryst.*, 1965, **19**(6):971~978
- [8] Markgraf S A, Pangborn M F, Dieckmann R. Influence of different divalent co-dopants on the Cr⁴⁺ content of Cr-doped Y₃Al₅O₁₂. *J. Crystal Growth*, 1997, **180**(1):81~84
- [9] Chen Wei, Xu Jun, Deng Peizhen *et al.*. Crystal-field spectra of Cr,Ca:YAG crystal. *Acta Optica Sinica*(*光学学报*), 1999, **19**(1):136~140(in Chinese)
- [10] Krutova K I, Lukin A V, Sandulenko V A *et al.*. Optical centers in the chromium doped YAG garnet. *Opt. Spektrosk.*, 1987, **63**(6):1174~1176
- [11] Xu Jun, Deng Peizhen, Wang Sibing *et al.*. Absorption and oxygen-annealing characterization of Cr⁴⁺ in Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂ crystals. *Chinese J. Lasers*(*中国激光*), 1996, **23**(4):363~365(in Chinese)
- [12] Gong Mali, Zai Gang, Shi Shunsen *et al.*. Measurement of Cr⁴⁺:YAG saturable absorption. *Acta Optica Sinica*(*光学学报*), 1998, **18**(1):124~127(in Chinese)
- [13] Tissue B M, Jia W, Lu L *et al.*. Coloration of chromium-doped yttrium aluminum garnet-crystal fibers using a divalent codopant. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(7):3775~3779
- [14] Sugimoto A, Nobe Y, Yamagishi K. Crystal growth and optical characterization of Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂. *J. Crystal Growth*, 1994, **140**(3/4):349~354
- [15] Brunold T C, Hazenkamp M F, Güdel H U. Luminescence of CrO₄³⁻ and MnO₄²⁻ in various hosts. *J. Lumin.*, 1997, **72/74**:164~166
- [16] Sturge M D, Merritt F R, Hensel J C *et al.*. Optical spectra of various ions in yttrium aluminum garnets. *Phys. Rev.*, 1969, **180**(2):402~410
- [17] Hazenkamp M F, Brunold T C, Güdel H U. Laser potential of CrO₄²⁻ and MnO₄²⁻ doped crystals. *J. Lumin.*, 1997, **72/74**:675~676

Spectra of Cr,Ca:YAG Grown by Liquid Phase Epitaxy

Gao Tao¹⁾ Cheng Jianbo¹⁾ Rao Haibo¹⁾ Jiang Dongsheng²⁾ Zhou Shouhuan²⁾

(1), Department of Opto-Electronic Technology, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054

(2), North China Institute of Opt-Electronic Technology, Beijing 100015

(Received 5 March 2001; revised 23 April 2001)

Abstract: The saturable absorber Cr,Ca:YAG based on the undoped YAG was successfully grown by liquid phase epitaxy. The results from the absorption spectra analysis of the Cr,Ca:YAG show that the main features in visible and near-infrared range are the same as these by the Czochralski. Nevertheless, there is a weak absorption band centered around $\lambda \approx 750$ nm, which is first observed in the YAG lattice field. This weak band is interpreted as the arising from tetrahedrally coordinated Cr⁵⁺, and proposed to assign to the electric-dipole allowed ${}^2B_2({}^2E) \rightarrow {}^2B_1({}^2T_2)$ transition.

Key words: Cr,Ca:YAG; liquid phase epitaxy; Cr⁵⁺; absorption spectra