

# YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体精细光谱结构研究\*

魏 群<sup>1</sup> 杨子元<sup>1,2</sup>

(1 宝鸡文理学院物理系, 宝鸡 721007)

(2 西安电子科技大学微电子所, 西安 710071)

**摘 要** 采用不同的晶体畸变模型, 利用 CDM(complete diagonalization method)方法对 YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体的 EPR 参量进行了系统研究. 通过计算结果对晶格畸变模型进行了分析. 结果表明, 在三角对称下, 对杂质离子电荷与中心离子电荷相等的情况, 不适合用杂质离子沿 C<sub>3</sub> 轴位移的模型来研究晶体的局域结构, 而且由于基态和第一激发态的零场分裂都对局域结构微变非常敏感, 因此仅由基态零场分裂来确定晶格局域结构是不可靠的. 同时结果表明, Cr<sup>3+</sup> 离子进入 YAG 晶体后, 产生了  $\Delta\theta=1.88^\circ$  的三角畸变. 从而成功统一地解释了 YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体的 EPR 参量和精细光谱结构.

**关键词** YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体; 精细光谱; 晶格畸变模型; EPR 参量

**中图分类号** TB32; O737 **文献标识码** A

## 0 引言

YAG(Yttrium Aluminum Garnet)作为一种重要的激光基质晶体材料有着非常广泛的应用, 因此, 对于 YAG 晶体材料的研究一直受到国内外学者的广泛关注<sup>[1~4]</sup>. 在过去的几十年间, 无论是实验还是理论方面, 前人对于该晶体的研究都做了大量的工作. Bai<sup>[5]</sup> 与 Burns<sup>[6]</sup> 等人测量了该晶体的基态 EPR 参量; Hehir<sup>[7]</sup> 等人在 77K 温度下测量了该晶体的精细吸收光谱与发射光谱; 陈等人<sup>[8]</sup> 测量了 300 K 温度下的吸收光谱, 同时, 他们在立方晶场(O<sub>h</sub>)近似下, 利用 Tanabe-Sugano 的强场哈密顿矩阵并考虑组态之间的相互作用, 研究了 YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体的光谱结构. 由于没有考虑 YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体的三角低对称效应以及磁相互作用, 如: 电子自旋与轨道(SO)之间、电子自旋与自旋(SS)之间以及一电子自旋与另外电子轨道(SOO)之间的磁相互作用, 因此, 无法对掺杂晶体精细吸收谱给出更为可靠的计算, 也不能解释晶体基态的零场分裂(ZFS)参量 D. 后来, Zheng<sup>[9]</sup> 基于 SO 耦合机制, 利用微扰理论方法(PTM)对该晶体的局域结构进行了研究, 并获得了晶体结构微变的相关信息, 但该文忽略了来自 SS (spin-spin) 磁相互作用及 SOO (spin-other-orbit) 磁相互作用对 EPR 参量的贡献. 然而, 最近的研究表明<sup>[10,11]</sup>, SS 与 SOO 磁相互作用对 EPR 参量的贡献是不可忽略的. 因此, 仅考虑 SO 机制不能对晶体微观结构的微变提供可靠的理论预言. 本

文在前人研究基础上, 同时考虑 SO、SS 和 SOO 磁相互作用, 采用不同的晶体畸变模型, 利用完全对角化(CDM)方法对 YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体的 EPR 参量进行系统研究. 利用 Newman 的晶场叠加模型建立了晶体微观结构与 EPR 参量之间的定量关系, 并由此确定了晶体的局域结构, 继而获得了 YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体的光谱精细结构, 理论与实验符合甚好.

## 1 理论背景

为了研究 YAG : Cr<sup>3+</sup> 晶体的光谱精细结构及其 EPR 参量, 选择如下 Hamiltonian<sup>[11]</sup>

$$H = H_{ee}(B, C) + H_{CF}(B_{kq}) + H_{SO}(\zeta_d) + H_{SS}(M_0, M_2) + H_{SOO}(M_0, M_2) \quad (1)$$

式中,  $H_{ee}$  为静电库仑相互作用,  $H_{CF}$  为晶体场作用,  $H_{SO}$  表示旋轨耦合作用,  $H_{SS}$  表示 SS 作用,  $H_{SOO}$  表示 SOO 作用.  $B$  和  $C$  是 Racah 参量,  $B_{kq}$  是三角晶场参量,  $\zeta_d$  是旋轨耦合参量,  $M_0$  和  $M_2$  是 SS 和 SOO 作用参量.  $H_{ee}$ 、 $H_{SO}$  和  $H_{CF}$  已经在文献[12]中作了描述,  $H_{SS}$  和  $H_{SOO}$  的计算公式由文献[11]给出.

Cr<sup>3+</sup> 属 3d<sup>3</sup> 电子组态, 自由的 3d<sup>3</sup> 离子的基态是<sup>4</sup>F, 在八面体立方 O<sub>h</sub> 点群对称晶场作用下, <sup>4</sup>F 态将分裂为<sup>4</sup>A<sub>2g</sub>、<sup>4</sup>T<sub>2g</sub>、<sup>4</sup>T<sub>1g</sub> 三个态, 其中<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> 是基态, 在三角对称晶场(C<sub>3v</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>3d</sub>)作用下, <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> 不发生分裂, 但其不可约表示变为<sup>4</sup>A<sub>2</sub>. 必须指出的是, 基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)是轨道单态. 在三角对称晶场与磁相互作用(包括 SO、SS、SOO)联合作用下, <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)态分裂为间隔  $2D [= \epsilon(^4A_2(2\bar{A}) - \epsilon(^4A_2(\bar{E}))]$  的两个能级, 而第一激发态<sup>2</sup>E(<sup>2</sup>G)则分裂间隔为  $\delta(^2E) [= \epsilon(^2E(\bar{E})) - \epsilon(^2E(2\bar{A}))]$  的两个能级<sup>[13]</sup>. 利用自旋 Hamiltonian 理论, 可以得到基态 ZFS 参量 D 以及 Zeeman g-因子  $g_{\parallel}$  与  $g_{\perp}$  的表示式<sup>[4]</sup>, g 因子的

\*陕西省教育厅科学计划项目(05JK139)与宝鸡文理学院重点科研基金项目(ZK2505, JK2549)资助  
Tel: 0917-3364258 Email: weiaqun@tom.com  
收稿日期: 2005-01-26

各向异性由  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$  表示. 应该指出的是,  $3d^3$  离子有 120 个微观态. 如果使用 PTM 获得 EPR 参量, 一般只能考虑来自部分微观态对基态分裂的影响, 而本文 CDM 计算将考虑来自  $3d^3$  离子所有 120 个微观态贡献, 因此对 EPR 参量的决定更具可靠性.

在  $D_{3d}$  点群对称晶场中, 非零独立晶场参量有 3 个, 即:  $B_{20}$ 、 $B_{40}$  及  $B_{43}$ . 利用 Newman 的叠加晶场模型<sup>[14]</sup>, 晶场参量与晶体结构参量之间的关系为<sup>[15]</sup>

$$B_{20} = 6 \bar{A}_2 [3 \cos^2 \theta - 1] \quad (2a)$$

$$B_{40} = 6 \bar{A}_4 [35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3] \quad (2b)$$

$$B_{43} = -12 \sqrt{35} \bar{A}_4 \sin^3 \theta \cos \theta \quad (2c)$$

式中  $\theta$  为键角,  $\bar{A}_2$  和  $\bar{A}_4$  是内禀参量, 它们与中心杂质离子和配体的性质有关. 在畸变不大的情况下可以近似取为  $\bar{A}_4 \approx \frac{3}{4} Dq$ , 而  $\bar{A}_2 \approx \rho \bar{A}_4$ , 对于铁族离子,  $\rho$  一般介于 9~12 之间, 通常取  $\rho = 10.8$ <sup>[16]</sup>. 根据文献<sup>[17]</sup>的工作,  $Dq = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3250 \text{ cm}^{-1}$ . 引入平均共价因子  $N$ <sup>[18]</sup>, 则  $\zeta_d = N^2 \zeta_{d0}$ ,  $M_0 = N^4 M_{0F}$ ,  $M_2 = N^4 M_{2F}$ . 对自由  $\text{Cr}^{3+}$  离子<sup>[19,20]</sup>,  $B_0 = 1030 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C_0 = 3850 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_{d0} = 273 \text{ cm}^{-1}$ ,  $M_{0F} = 0.2021 \text{ cm}^{-1}$ ,  $M_{2F} = 0.0159 \text{ cm}^{-1}$ . 其中  $N = [(\sqrt{B/B_0} + \sqrt{C/C_0})/2]^{1/2} = 0.9255$ . 将晶体材料的相关参量代入完全能量矩阵, 对角化矩阵后就可以获得所有能级对应的全组态混合本征函数, 其基态全组态混合本征矢将用于 EPR 参量的计算.

## 2 YAG: Cr<sup>3+</sup> 晶体局域结构模型

### 2.1 模型 I

假设配体  $\text{O}^{2-}$  离子位置不变,  $\text{Cr}^{3+}$  离子进入 YAG 晶体后并不完全占据  $\text{Al}^{3+}$  的位置, 而是沿  $C_3$  轴移动了  $\Delta Z$ . 这时, 局域结构由  $D_{3d}$  变为  $C_{3v}$  对称, 如图 1.  $C_{3v}$  对称下, 晶场参量  $B_{kq}$  由下式得到<sup>[4]</sup>

$$B_{20} = \sum_{i=1}^2 3 \bar{A}_2 [Q_i^2 (3 \cos^2 \theta_i - 1)] \quad (3a)$$

$$B_{40} = \sum_{i=1}^2 3 \bar{A}_4 Q_i^4 [35 \cos^4 \theta_i - 30 \cos^2 \theta_i + 3] \quad (3b)$$

$$B_{43} = -\sum_{i=1}^2 6 \sqrt{35} \bar{A}_4 Q_i^4 \sin^3 \theta_i \cos \theta_i \quad (3c)$$

式中,  $Q_i = R_0/R_i$ ,  $i=1$  和  $2$  分别对应上、下三角配体,  $t_2$  和  $t_4$  为叠加模型参量, 点电荷近似下, 通常取  $t_2 = 3$ ,  $t_4 = 5$ <sup>[18]</sup>. 这时, 键长和键角可以表示为  $\Delta Z$  的函数如下,  $R_1 = [(a - \Delta Z)^2 + b^2]^{1/2}$ ,  $R_2 = [(a + \Delta Z)^2 + b^2]^{1/2}$ ,  $\theta_1 = \arccos[b/(a - \Delta Z)]$ ,  $\theta_2 = \arccos[b/(a + \Delta Z)]$ , 式中  $a = R_0 \cos \theta_0$ ,  $b = R_0 \sin \theta_0$ . YAG 基质晶体中,  $R_0 = 0.1937 \text{ nm}$ ,  $\theta_0 = 52.40^\circ$ <sup>[21]</sup>.

### 2.2 模型 II

考虑到  $\text{Cr}^{3+}$  离子和  $\text{Al}^{3+}$  离子半径不同,  $\text{Cr}^{3+}$  离

子取代  $\text{Al}^{3+}$  离子后会引起离子-配体距离的改变, 但不改变局域晶场环境的对称性, 仍保持  $D_{3d}$  对称不变. 这时键长可以由经验公式  $R \approx R_0 + (r_i - r_h)/2$  估算<sup>[4]</sup>. 其中  $R_0$  是 YAG 基质晶体 Al-O 键长,  $r_i$  和  $r_h$  分别表示掺杂离子  $\text{Cr}^{3+}$  的半径 (0.063 nm) 和被取代的基质离子  $\text{Al}^{3+}$  的半径 (0.051 nm). 可以得到  $\text{Cr}^{3+}$  离子进入 YAG 晶体后键长变为 0.1997 nm. 通过晶体键角的微变可以拟合 ZFS 参量  $D$  与  $^2E$  态分裂, 从而确定晶格畸变参量.

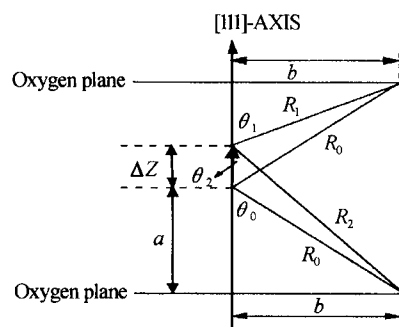


图 1 YAG: Cr<sup>3+</sup> 晶体局域畸变模型 I

Fig. 1 Local structure distortion model I of YAG: Cr<sup>3+</sup> crystal

### 2.3 EPR 谱和光谱精细结构

采用模型 I, 经过大量拟合计算, 发现, 当杂质离子  $\text{Cr}^{3+}$  移动的距离为  $\Delta Z = 0.0247 \text{ nm}$  时, 基态零场分裂参量  $D$  的理论值和实验值符合很好, 但这时计算得到的  $^2E$  态零场分裂和实验值却相差甚远 (见表 1). 这个结果说明, 对 YAG: Cr<sup>3+</sup> 晶体而言, 仅考虑杂质离子的移动是无法统一解释该晶体的基态  $^4A_2$  与第一激发态  $^2E$  的零场分裂. 采用模型 II, 可以得到在键角为  $54.28^\circ$  (即  $\Delta\theta = 1.88^\circ$ ) 时, 基态零场分裂参量  $D$ 、第一激发态  $^2E$  态零场分裂  $\delta(^2E)$  以及  $g$  因子都与实验测量符合很好. 理论与实验的一致表明: 采用模型 II 研究 YAG: Cr<sup>3+</sup> 晶体局域结构是合理的. 理论与实验的比较列在表 1 中.

表 1 YAG 晶体中 Cr<sup>3+</sup> 离子的 EPR 参量

Parameters	Calculated in this work			Observed <sup>[5,6]</sup>
	A	B	C	
$D/\text{cm}^{-1}$	1.331	0.2589	0.2542	0.2555
$\delta(^2E)/\text{cm}^{-1}$	-86.2	-65.9	-20.1	-19.6
$g_{\parallel}$	1.9789	1.9747	1.9729	1.9765(4)
$\Delta g$	0.0109	0.0030	0.0021	0.0000(8)

A: calculation using the structure data of host crystal

B: calculation using model I with  $\Delta Z = 0.0247 \text{ nm}$

C: calculation using model II with  $\Delta\theta = 1.88^\circ$

为了进一步核实获得参量的合理性, 采用模型 II, 计算了 YAG: Cr<sup>3+</sup> 晶体的精细光谱结构, 计算结果列在表 2 中. 从表 2 可以看出, 计算结果和实验数据符合很好. 这样, 从晶体结构出发, 采用合理

的畸变模型,统一解释了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的 EPR 谱和精细光谱结构.

表 2 Cr<sup>3+</sup> 离子在 YAG 晶体中的电子精细光谱(单位:cm<sup>-1</sup>)

Transitions <sup>4</sup> A <sub>2</sub> (F)→	Calculated	Observed <sup>[8]</sup>	Transitions <sup>4</sup> A <sub>2</sub> (F)→	Calculated	Observed <sup>[8]</sup>
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> (F)	0.50845	0.5102	<sup>4</sup> E(P)	35530	
<sup>2</sup> E(G)	14498	14544	<sup>4</sup> E(P)	35570	
<sup>2</sup> E(G)	14518	14564	<sup>4</sup> E(P)	35607	
<sup>2</sup> E(H)	15038		<sup>4</sup> E(P)	35667	
<sup>2</sup> E(H)	15063	15210	<sup>2</sup> E(P)	35852	
<sup>2</sup> A <sub>2</sub> (G)	15212	15425	<sup>4</sup> E(P)	35874	
<sup>4</sup> E(F)	16244		<sup>2</sup> A <sub>2</sub> (H)	35998	36300
<sup>4</sup> E(F)	16283		<sup>4</sup> A <sub>2</sub> (P)	36825	
<sup>4</sup> E(F)	16327		<sup>4</sup> A <sub>2</sub> (P)	36853	37050
<sup>4</sup> E(F)	16387	16700	<sup>2</sup> E(F)	40336	
<sup>4</sup> A <sub>1</sub> (F)	16646		<sup>2</sup> A <sub>1</sub> (F)	40410	
<sup>4</sup> A <sub>1</sub> (F)	16653		<sup>2</sup> E(F)	40412	
<sup>2</sup> A <sub>1</sub> (H)	21577		<sup>2</sup> A <sub>2</sub> (F)	41757	43150
<sup>2</sup> E(H)	21873		<sup>2</sup> E(H)	47013	
<sup>2</sup> E(H)	21957		<sup>2</sup> E(H)	47113	
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> (P)	22827		<sup>2</sup> A <sub>2</sub> (H)	47545	
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> (P)	22833		<sup>2</sup> A <sub>1</sub> (G)	48612	
<sup>4</sup> E(P)	23010		<sup>2</sup> E(H)	48958	
<sup>4</sup> E(P)	23018		<sup>2</sup> E(H)	49037	
<sup>4</sup> E(P)	23019		<sup>2</sup> E(D)	50309	
<sup>4</sup> E(P)	23038	23200	<sup>2</sup> E(D)	50319	
<sup>2</sup> A <sub>1</sub> (G)	28758		<sup>2</sup> E(F)	53565	
<sup>2</sup> E(G)	30674		<sup>2</sup> A <sub>2</sub> (F)	53692	
<sup>2</sup> E(G)	30712		<sup>2</sup> E(F)	53704	
<sup>2</sup> A <sub>2</sub> (H)	30975		<sup>2</sup> E(D)	68020	65050
<sup>2</sup> A <sub>1</sub> (H)	31026		<sup>2</sup> E(D)	68142	
<sup>2</sup> E(G)	31225	31250	<sup>2</sup> A <sub>1</sub> (D)	68886	
<sup>2</sup> E(P)	31323		<sup>2</sup> E(D)	70819	
<sup>2</sup> E(H)	32972		<sup>2</sup> E(D)	70837	
<sup>2</sup> E(H)	32972				

## 2.4 晶体局域畸变模型的进一步分析

三角对称下,如果杂质离子电荷小于中心离子电荷,由于电荷补偿效应,往往会在中心离子附近于 C<sub>3</sub> 轴方向上产生空位或缺陷.空位或缺陷对杂质离子的作用使杂质离子不会占据中心离子位,可能会沿 C<sub>3</sub> 轴有一定的移动,这时采用模型 I 可以得到合理的局域畸变结果<sup>[22]</sup>.YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体中,Cr<sup>3+</sup> 离子占据 Al<sup>3+</sup> 位,因杂质离子和中心离子具有相同的电荷,所以不会发生电荷补偿效应,离子所处晶场环境不会有大的改变,所以可以认为 Cr<sup>3+</sup> 的掺入不会改变晶体的局域对称性,YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体中局域结构仍为 D<sub>3d</sub> 对称.因此,对于杂质离子电荷和中心离子电荷相等的情况下,采用模型 II 可能更为合理.在本文对 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的研究中,采用两种模型计算该晶体基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>与第一激发态<sup>2</sup>E的零场分裂.两种模型都得到了合理的基态 ZFS 参量 D 值,但是

在计算<sup>2</sup>E态零场分裂和 g 因子各向异性时体现出了差别,模型 II 得到与实验一致的结果,而模型 I 获得的结果与实验相差甚远.由此可以说明,在研究掺杂晶体微观结构时,仅由基态 ZFS 参量 D 来确定晶格畸变是不够完善的.这和文献[23]对 d<sup>5</sup> 离子掺杂晶体的研究结果相一致.事实上,从理论上讲,在三角对称下,无论是基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>,还是第一激发态<sup>2</sup>E态,其产生分裂的物理机制是完全相同的,都是由于低对称三角晶场分量与磁相互作用联合作用的结果,二者缺一都会导致其分裂为零.由于基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>与<sup>2</sup>E态的分裂随晶体结构的微变非常敏感,因此,只有通过基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>与第一激发态<sup>2</sup>E态分裂的统一研究,才能获得晶体结构微变的可靠信息.

值得指出的是,在对 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体研究中,首次考虑了前人忽略的 SS 与 SOO 磁相互作用,同时也考虑了来自 3d<sup>3</sup> 离子所有 120 微观态对基态分裂的贡献.因此能够提供对晶格结构微变更为可靠的预言.数值计算结果表明,SS 和 SOO 作用对 ZFS 参量 D 的贡献为 13.8%,对 δ(<sup>2</sup>E) 贡献为 4.5%,对 Δg 贡献为 6.4%.这些结果表明 SS 和 SOO 作用对 EPR 参量的贡献是不可忽略的,尤其对零场分裂参量 D.

## 3 结论

用晶场叠加模型和完全对角化方法,考虑 SS 和 SOO 作用,通过计算 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的 EPR 参量,研究了体系的局域晶格结构.结果表明,Cr<sup>3+</sup> 离子进入 YAG 晶体后,产生了 Δθ=1.88° 的三角晶格畸变.以此为基础,并结合晶体的微观结构,成功地统一解释了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的 EPR 参量和精细光谱.通过对晶格畸变模型的分析,指出在三角对称晶场环境下,当杂质离子电荷与中心离子电荷相等的情况下,不适合用杂质离子沿 C<sub>3</sub> 轴位移的模型来研究晶体的局域结构.另外研究表明,仅由基态零场分裂来确定晶格局域结构是不可靠的.

### 参考文献

- 1 宋丽军,裴为华,宋晏蓉,等.自锁模 Cr<sup>4+</sup>:YAG 激光器的色散补偿研究.光子学报,2003,32(10):1163~1165  
Song L J, Pei W H, Song Y R, et al. Acta Photonica Sinica, 2003,32(10): 1163~1165
- 2 郑权,陈颖新,赵岭,等.可饱和吸收体 Cr:YAG 做被动调 Q 元件时的选模作用.光子学报,2002,31(5):550~552  
Zheng Q, Chen Y X, Zhao L, et al. Acta Photonica Sinica, 2002,31(5): 550~552
- 3 徐晓东,赵志伟,宋平新,等.Yb:YAG 晶体的晶胞参量及 Yb<sup>3+</sup> 分凝系数的研究.光子学报,2004,33(5):

- 567~569  
Xu X D, Zhao Z W, Song P X, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5): 567~569
- 4 Yang Z Y, Rudowicz C, Qin J. The effect of disorder in the local lattice distortions on the EPR and optical spectroscopy parameters for a new Cr<sup>3+</sup> defect center in Cr<sup>3+</sup> : Mg<sup>2+</sup> : LiNbO<sub>3</sub>. *Physica B*, 2002, **318**(2-3): 188~197
- 5 Bai X M, Zeng L W. Anisotropic broadening of the linewidth in the EPR spectra of Cr<sup>3+</sup> ions in various doped yttrium aluminum garnet single crystals. *Phys Rev B*, 1989, **39**(1): 10~14
- 6 Burns G, Geiss E A, Jenkins B A, *et al.* Cr<sup>3+</sup> Fluorescence in garnets and other crystals. *Phys Rev*, 1965, **139**(5): A1687~A1693
- 7 Hehir J P, Henry M O, Larkin J P, *et al.* Nature of the luminescence from YAG : Cr<sup>3+</sup>. *J Phys C Solid State Phys*, 1974, **7**(12): 2241~2248
- 8 陈庆汉, 杜懋陆. YAG 中 Cr<sup>3+</sup> 离子的吸收光谱及其分析. *人工晶体学报*, 1989, **18**(2): 130~135  
Chen Q H, Du M L. *J Synthetic Crystals*, 1989, **18**(2): 130~135
- 9 Zheng W C. Local trigonal distortions for the substituting Cr<sup>3+</sup> ions in garnet crystals. *Physica B*, 1995, **212**(4): 420~422
- 10 Rudowicz C, Yang Z Y, Yeung Y Y. Crystal field and microscopic spin Hamiltonians approach including spin - spin and spin - other-orbit interactions for d<sup>2</sup> and d<sup>8</sup> ions at low symmetry C<sub>3</sub> symmetry sites; V<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, **64**(8): 1419~1428
- 11 Yang Z Y, Hao Y, Rudowicz C, *et al.* Theoretical investigations of the microscopic spin Hamiltonian parameters including the spin - spin and spin - other-orbit interactions for Ni<sup>2+</sup> (3d<sup>8</sup>) ions in trigonal crystal fields. *J Phys Condens Matter*, 2004, **16**(20): 3481~3494
- 12 Yang Z Y. Theoretical investigation of the electron paramagnetic resonance parameters and the crystal lattice defects of the trigonal symmetry in RbCdF<sub>3</sub>: Cr<sup>3+</sup>. *Appl Magn Reson*, 2000, **18**(4): 455~461
- 13 Macfarlane R M. Zero field splitting of t<sub>2</sub><sup>g</sup> cubic terms. *J Chem Phys*, 1967, **47**(6): 2066~2073
- 14 Newman D J, Betty Ng. Superposition model of crystal fields. *Rep Prog Phys*, 1989, **52**(6): 699~762
- 15 杨子元, 王俊忠, 段绪朝. 掺杂晶体 Cr<sup>3+</sup> : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格畸变及基态自旋哈密顿参量的理论研究. *人工晶体学报*, 1999, **28**(3): 239~243  
Yang Z Y, Wang J Z, Duan X C. *J Synthetic Crystals*, 1999, **28**(3): 239~243
- 16 Yu W L, Zhang X M, Yang L X, *et al.* Spectroscopic properties Cr<sup>3+</sup> ions at the defect sites in cubic fluoroperovskite crystals. *Phys Rev B*, 1994, **50**(10): 6756~6764
- 17 Wood D L, Ferguson J, Knox K, *et al.* Crystal-field spectra of d<sup>3,7</sup> ions III spectrum of Cr<sup>3+</sup> in various octahedral crystal fields. *J Chem Phys*, 1963, **39**(4): 890~898
- 18 赵敏光, 余万伦. 晶体场理论. 成都: 四川教育出版社, 1988. 239~241  
Zhao M G, Yu W L. Crystal field theory. Chengdu: Sichuan Education Press, 1988. 239~241
- 19 Griffith J S. The theory of transition-metal ions. London: Cambridge University Press, 1961
- 20 Blume M, Watson R E. Theory of spin-orbit coupling in atoms II Comparison of theory with experiment. *Proc Roy Soc (London)*, 1963, **A271**(3): 565~578
- 21 Euller F, Bruce J A. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure. *Acta Cryst*, 1965, **19**(6): 971~978
- 22 郑文琛, 郭劭秩. V<sup>2+</sup> 离子在刚玉中的位置的研究. *矿物学报*, 1995, **15**(3): 324~327  
Zheng W C, Wu S Y. *Acta Mineralogical Sinica*, 1995, **15**(3): 324~327
- 23 鲁伟, 邝小渝, 迭东. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Fe<sup>3+</sup> 体系晶格局域结构的 EPR 理论研究. *原子与分子物理学报*, 2003, **20**(4): 483~488  
Lu W, Kuang X Y, Die D. *Chin J Atomic and Molecular Physics*, 2003, **20**(4): 483~488

## Researches on Fine Spectra Structure in YAG : Cr<sup>3+</sup> Crystal

Wei Qun<sup>1</sup>, Yang Ziyuan<sup>1,2</sup>

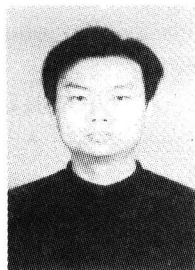
*1 Department of Physics, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721007*

*2 Microelectronics Institute, Xidian University, Xi'an 710071*

Received date: 2005-01-26

**Abstract** The EPR parameters and fine spectra for Cr<sup>3+</sup> ion in YAG crystal were studied by using two distortion models and complete diagonalization method (CDM). The investigations consider for the first time the spin-spin (SS) and spin-other-orbit (SOO) interactions. The studies show that the local structure in the YAG : Cr<sup>3+</sup> crystal is of the compressed trigonal distortion ( $\Delta\theta=1.88^\circ$ ). Accordingly, the EPR parameters and fine spectra for Cr<sup>3+</sup> ion in YAG crystal are explained successfully. By analyzing these models, it shows that the impurity ion moving model is not suitable if there are the same charge for the impurity ion and host ion. Since local structure is sensitive to both ground state zero field splitting (ZFS) and the first excited state ZFS, it is not reliable to decide local lattice distortion only using ground state ZFS parameter  $D$ .

**Keywords** YAG : Cr<sup>3+</sup> crystal; Fine spectra; Lattice distortion models; EPR parameters



**Wei Qun** was born in 1976. He graduated from Beijing Normal University in 1997 and received his M. S. degree from Northwest University in 2004. His research interests mainly include optical and magnetic material.