

YGG:Cr³⁺ 晶体的光谱特性

高文斌¹⁾ 陈俊德 杨石军 叶丽丽 鲁士平 文根旺²⁾

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥)

1985 年 9 月 10 日收到

提 要

本文通过实验研究了 YGG:Cr³⁺ 晶体的光谱特性。报道了室温下的吸收谱, 10, 133, 300K 的荧光谱, 以及荧光寿命、无辐射跃迁几率、辐射量子效率与温度之间的依赖关系。从吸收谱及荧光谱中确定在 C_{3i}(S₆) 低对称场微扰下, Cr³⁺ 离子在基质 YGG 中 ²T₁ 能级分裂的子能级及基态 ⁴A₂ ↔ ²E 零声子跃迁 R 线的位置。

一、引 言

自 1978 年由 Walling 等人^[1] 研制成功室温运转、可调谐宽带终端声子的 Cr³⁺:BeAl₂O₄ 固体激光器以来, 又相继出现了一些掺杂过渡金属离子的、可调谐、能室温运转的新激光晶体^[2]。YGG:Cr³⁺ 晶体就是其中之一。YGG:Cr³⁺ 晶体中 C_{3i}(S₆) 格位中的 Cr³⁺ 离子与该晶体的光吸收、辐射和激光运转密切相关。因而研究该晶体在一定的 Cr³⁺ 掺杂浓度下, 其发光基本性质, 诸如: 荧光寿命, 荧光谱以及辐射量子效率与温度的关系, 确定能级分裂的精细结构是十分必要的。它对进一步深入研究这种晶体的光谱特性, 提高激光性能, 为寻找更新的激光材料提供依据, 具有一定的指导意义。

虽已有一些文献对该晶体在室温下的荧光谱及荧光寿命, 以及 77K 的吸收谱作了报道^[2,3], 但温度对该晶体材料的光谱性质有什么影响? 在发光动力学方面有什么特性? 能级分裂的精细结构 (如 ²E、²T₁) 如何确定? 至今尚未见过报道。本文实验测定了 YGG:Cr³⁺ 晶体在 300K 下的吸收谱, 结合 133K 和 300K 下荧光谱确定了 ⁴A₂ ↔ ²T₁ 跃迁的精细结构和 ⁴A₂ ↔ ²E 零声子跃迁 R 线 (R₁, R₂) 的位置。采用激光荧光法给出了 10, 133, 300K 下的荧光谱, 并给出了荧光寿命、无辐射跃迁几率以及辐射量子效率与温度之间的依赖关系曲线和实验值。最后对该晶体的发光动力学过程作一些初步分析和讨论。

二、实 验

本文测定 YGG:Cr³⁺ 晶体的荧光寿命和荧光谱的实验装置如图 1 所示。

LiF 晶体调 Q 的 YAG 激光器经 LiNbO₃ 晶体倍频输出能量约为 2mJ, 脉宽为

1) 现在杭州电子工业学院。 2) 现在湖南师范大学物理系。

15ns, 波长为 0.532 μ m, 重复率 5Hz 的激光, 作为激励 YGG:Cr³⁺ 晶体的光源, 波长落在该晶体的 ⁴A₂ \rightarrow ⁴T₁ 的宽吸收带, 晶体吸收激光产生的荧光经透镜聚焦于 WDS-3A 型光栅单色仪的狭缝处, 由 9684QB 的光电倍增管接收到的荧光信号送入 Model 8100 瞬态记录仪记录, 然后在 IT 5400 多道平均器加和平均。通过接口以数字化进入计算机进行数据拟合, 并由绘图仪绘制拟合曲线, 从而获得晶体荧光寿命。探测系统的分辨本领为 10ns/道。

在测定晶体的荧光谱实验中, 经单色仪由光电倍增管 5 接受的荧光信号作为 A 路送入 Boxcar, 由透镜 6 聚焦的荧光经光电倍增管 4 接受的信号作为 B 路送入 Boxcar, 通过 Boxcar A/B 处理, 可克服由于激光脉冲能量不稳定性所产生的噪声, 从而改善信噪比, 提高灵敏度。

单色仪由同步低速马达扫描, 由 Boxcar 的输出端经 X-Y 记录仪直接给出晶体的荧光谱。

晶体的温度直接由 RW 致冷器控制, 温度的变化范围为 10—300K, 精度 ± 0.1 K。晶体样品与单色仪入射狭缝之间放置带通滤光片, 以避免激励光的干扰。

实验用晶体以 Y₃Ga₅O₁₂ 晶体 (立方晶系、空间群 *I*_{a3d}) 作为基质, 用简便的熔盐工艺生长的高光学质量的 YGG:Cr³⁺ 晶体, 其中含 Cr³⁺ 约 0.5wt%, 呈墨绿色。

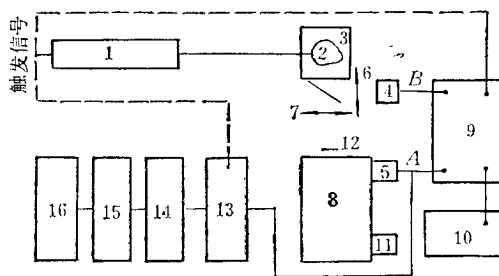


图 1

1 为 YAG 倍频激光器; 2 为 YGG:Cr³⁺ 晶体;
3 为 RW 致冷器; 4, 5 为 9684QB 光电倍增管;
6, 7 为聚焦透镜; 8 为 WDS-3A 型光栅单色仪;
9 为 Boxcar; 10 为 X-Y 记录仪; 11 为同步低速马达; 12 为滤光片; 13 为瞬态记录仪; 14 为多道分析仪; 15 为计算机; 16 为绘图仪

三、结 果

1. 吸收谱

图 2 为室温下测得的 YGG:Cr³⁺ 晶体 (厚度 1mm) 的吸收谱, 中心在 430, 615nm

表 1

能 级	波长 (nm)	能 量 (cm ⁻¹)	吸收截面 σ (cm ²)
² E	690	1.4493 $\times 10^4$	1.35 $\times 10^{-20}$
⁴ T ₁	T ₁	1.462 $\times 10^4$	1.55 $\times 10^{-20}$
	T ₂	1.4837 $\times 10^4$	1.88 $\times 10^{-20}$
	T ₃	1.4993 $\times 10^4$	2.05 $\times 10^{-20}$
⁴ T ₂	615	1.601 $\times 10^4$	4.62 $\times 10^{-26}$
⁴ T ₁	430	2.381 $\times 10^4$	6.60 $\times 10^{-20}$

折射率 $n = 1.98^{[7]}$, Cr³⁺ 离子浓度 $N = 3.52 \times 10^{20}$ ions/cm³ (用化学分析法测定晶体中的 Cr³⁺ 重量百分比浓度后定出 N 值)。

处有两个宽的吸收带,它对应于 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 两个具有相同的总自旋能级之间的跃迁.在长波区出现一些弱的吸收线,它们对应于自旋发生变化的 4A_2 到二重态之间的跃迁.从这些吸收线定出 2T_1 能级在低对称晶场 C_{3i} 中分裂成 T_1 , T_2 和 T_3 , 分别为 684, 674 和 670nm (T_2, T_3 为自旋轨道耦合分裂),零声子 R 线 (${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$) 中心位于 690nm. 2E 能级分裂成两个子能级 E_1 和 E_2 , 在室温吸收谱中无法分辨.

由室温吸收谱根据吸收截面 $\sigma(\nu)$ 计算公式

$$\sigma(\nu) = 2.3 \log_{10}(I_0/I_\nu)/t \cdot N, \quad (1)$$

(此处 I_0/I_ν 为入射光强与透射光强之比, t 为晶体吸收光程长, N 为晶体中 Cr^{3+} 浓度) 计算各能级峰值的吸收截面,结果列于表 1.

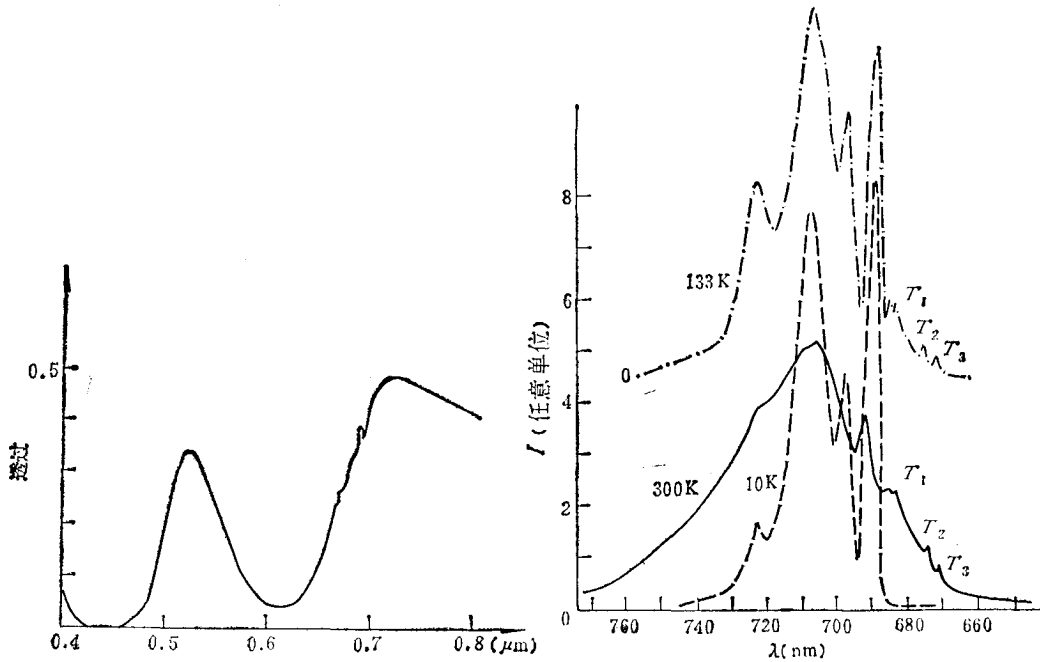


图 2

图 3

2. 荧光谱

YGG:Cr³⁺ 在 10, 133, 300K 下的荧光谱 ($\lambda_{ex} = 0.532 \mu\text{m}$) 如图 3 所示.

可以看出,在室温吸收谱中,未被分辨的 R_1, R_2 线,在这三种不同温度下的荧光谱中均分辨清楚,且随着温度的降低, R 线强度急剧增加.

从 10K 的荧光谱中定出 R_1 为 6886 Å, R_2 为 6876 Å, 由 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 且有声子参与的跃迁所产生的电子振动边带,其中心位于 706.3nm, ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁半峰高宽度 (FWHM) 为 12.5nm. R 线右侧 (高频边) 变得十分平坦, ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ 的电子跃迁线未被显露. 实验中发现直到温度上升到 100K 左右, ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ 的电子跃迁线强度慢慢增加,从 133K 及 300K 的荧光谱中 ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ 的跃迁线清楚分辨. 从 133K 和 300K 的荧光谱中定出 2T_1 的三个子能级为 683, 675, 670nm, 与室温吸收谱所定出的值基本一致.

从 300K 荧光谱中可以看出,在 R_1 线 $\lambda = 6891 \text{ \AA}$ (相对于 10K 的 R_1 线稍有红移) 的两边,对称地分布着 R_1 线的声子斯托克斯电子振动谱线 (SV) 和反斯托克斯电子振动谱线 (ASV). 其电子振动边带 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁中心波长为 706.8nm, 相对于吸收谱 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁中心红移约 900 \AA . 荧光谱半峰高带宽 (FWHM) 为 45nm (690—735nm) 与 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 的室温荧光谱十分类似^[1].

3. 荧光寿命

由于激励 YGG:Cr³⁺ 的 YAG 倍频激光 (0.532 μm) 不是落在 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 吸收带的强区, 所以一次激励得到的荧光信号在示波器上显示其幅值甚小, 信噪比较差. 本实验采用图 1 所示信号平均装置, 在多道平均仪中典型地加和平均 200—300 次, 即可获得信噪比大于 30:1 的荧光信号.

荧光信号强度 $I(t)$ 随时间单指数衰减

$$I(t) = A_m e^{-t/\tau} + C, \quad (2)$$

τ 为荧光寿命(定义为光强度衰减到初始光强 $1/e$ 时所需的时间), A_m 为荧光强度最大振幅. 荧光信号在计算机 PET 4032 拟合, 然后由绘图仪作图, 拟合情况见图 4.

实验测得该晶体在室温下 R_1 线 ($\lambda = 690\text{nm}$) 的寿命为 250 μs , 与文献[2]给出的数据 (240 μs) 基本一致. 表 2 给出了在荧光波长为 706nm 处 (${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$), 不同温度下的荧光寿命.

表 2 不同温度下的荧光寿命 ($\lambda_{\text{ex}} = 0.532\mu\text{m}$)

T(K)	10	19	40	79	99	121	150	175	200	225	250	275	300
$\tau(\mu\text{s})$	881	966	988	956	896	842	726	637	510	413	375	302	253

四、分析与讨论

1. 2E , 2T_1 亚能级的确定

Cr³⁺ 离子在 YGG 晶体中, 在 $C_{3v}(S_6)$ 低对称场微扰下其 2T_1 与 2E 能级产生分裂. 文献[3]在完全忽略了自旋轨道相互作用, 假定 Tanabe-Sugano 的能量矩阵有效情况下, 采用四参数晶场理论, 给出了 YGG:Cr³⁺ 晶体的低温 77K 的能级谱. 但 2T_1 与 2E 的分裂子能级无法从这种近似理论计算中得出, 且当时 77K 的低温吸收谱中也没能分辨出这些子能级(文献[3]中图 2). 本实验从室温吸收谱及荧光谱定出了 2T_1 的分裂子能级, 并与多重散射 X_α 方法 (MS- X_α) 计算得的结果进行了比较, (多重散射 X_α 方法

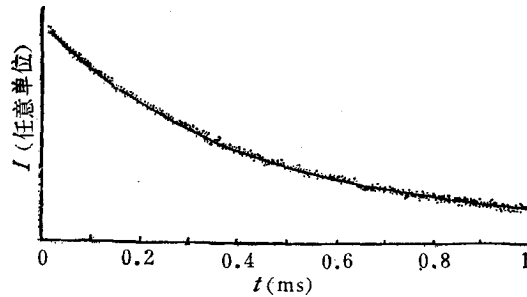


图 4 YGG:Cr³⁺ 晶体在室温下的荧光信号拟合曲线
实线为指数拟合线; 圆点为荧光信号(多道分析仪取 1024 点); $\lambda_{\text{ex}} = 0.532\mu\text{m}$

计算 YGG:Cr³⁺ 晶场能级(另文报道)实验结果和理论符合很好. 从 10K 荧光谱中定出的 R₁ 线与 R₂ 线之间距为 21cm⁻¹, 与文献[3]报道基本一致.

从图 3 中, 比较 10K 与 300K 荧光谱, 发现随着温度的升高, 荧光谱的低频边强度明显增加, 且向长波区延伸. 荧光峰值的半宽度从 10K 时的 12.5nm 增加到 300K 的 45nm. 这是由于随着温度的增加, 增加 ⁴A₂ 态较高电子振动能级布居所致(见图 7).

10K 荧光谱中 R 线右侧未出现 ²T₁ → ⁴A₂ 的次峰, 这是由于温度较低, ²E 能级向 ²T₁ 提供热激发电子明显减少所造成. 这种现象在文献[4]中所报道的 MgAl₂O₄:Cr³⁺ 晶体的荧光谱中也有类似的结果.

2. 荧光寿命、跃迁几率、辐射量子效率与温度的关系

用 532nm 激光激励后, YGG:Cr³⁺ 晶体的弛豫过程由 ²E, ²T₁ 与 ⁴T₂ 三个电子能级共同决定, 三能级布居数的温度变化与各能级向基态 ⁴A₂ 的无辐射弛豫决定荧光衰减速率是一个随温度变化的参量. 综合吸收光谱与荧光光谱, 我们可得出图 7 的位形座标与发光的量子过程图. 并建立描述激发态布居数变化的速率方程, 可得出荧光衰减速率随温度变化的关系为

$$R(T) = \frac{(R_1 + 1.5R_2 \cdot \exp(-\Delta_2/kT) + 3R_3 \cdot \exp(-\Delta_1/kT))}{[1 + 1.5\exp(-\Delta_2/kT) + 3\exp(-\Delta_1/kT)]}, \quad (3)$$

其中 R₁, R₂ 与 R₃ 分别为 ²E, ²T₁ 与 ⁴T₂ 向基态 ⁴A₂ 跃迁的速率; Δ₁ 与 Δ₂ 分别为 ⁴T₂ 及 ²T₁ 到 ²E 的能量间距, 它的温度变化关系已通过测量荧光谱的温度变化特性得出^[5]

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 745.8 + 0.33459T - 0.002207T^2(\text{cm}^{-1}), \\ \Delta_2 &= 489.8 - 1.1318kT. \end{aligned} \quad (4)$$

激发态向基态跃迁的速率包括辐射跃迁与无辐射跃迁两部分, 在 Condon 近似下, 辐射速率是不依赖于温度的参量, 无辐射跃迁速率一般是温度变化的函数^[6].

²T₁ 与 ²E 态的荧光红移较小, 属于弱耦合情况, 其无辐射跃迁速率可用 Kiel 公式描述

$$N_E(T) = N_0[1 - \exp(-h\nu p/kT)]^{-p} \quad (5)$$

其中 p 为匹配相应的电子能隙所需的频率为 ν_p 的声子数目, 从荧光谱的多声子结构分析所得的声模频率^[5], ²E 与 ²T₁ 到 ⁴A₂ 能隙需要的声子数分别为 84 与 110, 因此, ²T₁ 的无辐射跃迁速率远小于 ²E 态的无辐射跃迁速率.

⁴T₂ 态的无辐射弛豫属于强耦合情况, 其无辐射跃迁速率为^[6]

$$N(T) \propto T^{1/2} \cdot \exp(-E_a/kT), \quad (6)$$

其中 E_a 为 Matt 激活能, 对 YGG:Cr³⁺ 利用荧光谱的红移可算得 $E_a = 64468k$. 这使得(6)式在我们观察的温度范围内成为一个很小的数, 因此, 我们可以只考虑 ²E 态的无辐射弛豫, 将 $R_1 = R_1^0 + N_E(T)$ 代入(3)式, 用

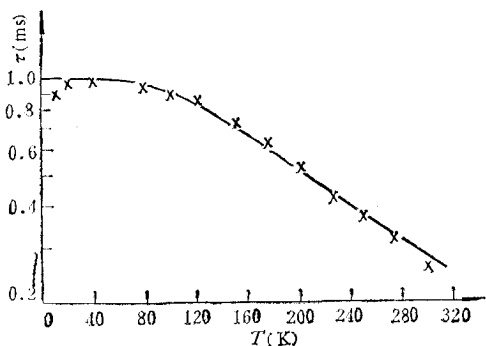


图 5 荧光寿命与温度的关系

× 为实验值; 实线为二能级模型计算曲线

最小二乘法拟合表 2 的数据可得

$$\left. \begin{aligned} R_1^0 &= 1.0089 \times 10^3 \text{s}^{-1}, & R_2 &= 11.2115 \times 10^3 \text{s}^{-1}, & R_3 &= 24.0035 \times 10^3 \text{s}^{-1}, \\ N_E(T) &= 104 \times [0.5 / (1 - \exp(-253.4/T))]^{84}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

利用 (7) 式的结果, 我们可求出 ²E, ²T₁ 与 ⁴T₂ 态的辐射寿命分别为 991.2 μs, 89.2 μs 和 41.7 μs. 用 (3) 式计算的荧光寿命 $\left[\tau \left(T_1 = \frac{1}{R(T)} \right) \right]$ 与温度的关系如图 5 所示. 晶体的辐射量子效率可定义为

$$\eta(T) = 1 - N_E(T)/R(T). \quad (8)$$

图 6 给出了由 (8) 式计算得到的辐射量子效率随温度的变化关系曲线.

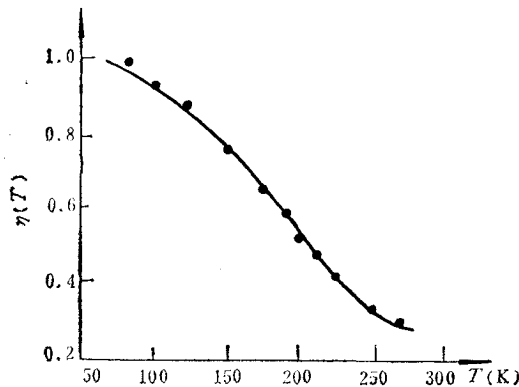


图 6

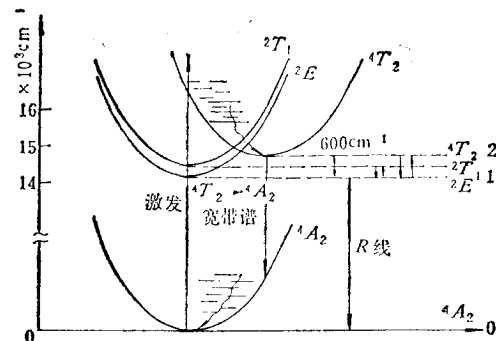


图 7 YGG:Cr³⁺ 能级及发光动力学简图

3. YGG:Cr³⁺ 发光动力学过程

根据本文实验结果, 我们对 YGG:Cr³⁺ 晶体的发光动力学过程作如下初步分析讨论: Dürr^[7] 给出了 d³ 电子组态 Cr³⁺ 的 Tanabe-Sugano 能级图. 从 YGG:Cr³⁺ 室温下的吸收谱定出 $D_q = 1645 \text{cm}^{-1}$, $B \approx 600 \text{cm}^{-1}$, YGG:Cr³⁺ 晶场能级图如图 7 所示.

通过光泵或激光激发晶体, YGG:Cr³⁺ 的 Cr³⁺ 从 ⁴A₂ 基态跃迁到高激发态 (如 ⁴T₁, ⁴T₂) 的电子振动态. 由于上激发态快速弛豫 (无辐射过程) 使 ⁴T₂ 能态迅速布居. 这种弛豫过程十分迅速, 约 $< 10^{-9} \text{s}$. 多道分析仪的分析结果也表明荧光信号的上升前沿快于探测系统的分辨力 (10 ns/道).

我们在低温下测得 (²E → ⁴A₂) 的本征荧光寿命为 1 ms. 而在室温下测得 (²E → ⁴A₂) 和 (⁴T₂ → ⁴A₂) 的荧光寿命相同, 这说明 ²E 是一个贮能能级, 这和掺 Cr³⁺ 的金绿宝石的情况一致. 室温下吸收谱 (⁴A₂ → ⁴T₂) 的中心波长与荧光谱 (⁴T₂ → ⁴A₂) 的中心波长移动为 2100 cm⁻¹. 而在室温荧光光谱中 R 线与 ⁴T₂ → ⁴A₂ 宽带谱中心间距约为 400 cm⁻¹. 假设图 7 中 ⁴A₂, ²E, ²T₁, ⁴T₂ 的抛物线完全相似情况下, 我们可以估计出 ⁴T₂ 与 ²E 之间的间距为 600 cm⁻¹ (对 BeAl₂O₄:Cr³⁺ 的 ⁴T₂ 与 ²E 的能级间距为 800 cm⁻¹), 即对于 YGG:Cr³⁺ 晶体 ⁴T₂ 与 ²E 间能级差不大, 由 ²E 贮能能级热激发向 ⁴T₂ 能级发送电子, 然后由 ⁴T₂ 激发态向 ⁴A₂ 的电子振动态产生辐射跃迁. 这种跃迁有声子参与. 跃迁的结果电子落在不同的终端声子振动态上, 继而发射声子以无辐射跃迁

形式弛豫到基态 4A_2 作为整个发光动力学过程的终止。这个发光过程与 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体十分类似^[1]。

${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的电子振动跃迁,前后总自旋量子数没有改变,所以跃迁几率大大超过 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的零声子跃迁(此过程 $\Delta S \approx 0$)。但从表面上看,10, 133K 温度下的荧光谱, R 线强度与 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 强度相差不多。但把带谱下的面积和 R 线所包含的面积相比较可以看出,前者的积分强度比后者强得多。这说明 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁几率比 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 之间的跃迁几率大得多。

综上所述, $\text{YGG}:\text{Cr}^{3+}$ 晶体在室温下具有 660—760nm 宽的连续荧光辐射带,其吸收带与辐射带间隔较大,电子与声子间具有中等耦合强度,即晶体吸收的泵浦光的频率与发射的光子频率差别较大,使发光光子不会产生自吸收。在室温下发射截面 $\sigma = 2 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ 与 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 室温下的截面 $7 \times 10^{-21}\text{cm}^2$ 相近。与 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体比较, $\text{YGG}:\text{Cr}^{3+}$ 晶体在室温下的荧光寿命较长 (250 μs)。因此该晶体是一种较好的能在室温下运转可调谐终端声子激光晶体。有关不同掺杂浓度下以及高于室温下的晶体发光性质有待进一步研究,这对更深入了解这种晶体及研制新的其它终端声子激光晶体具有一定的意义。

本实验所用晶体是本所第四研究室晶体组提供;中国科学院上海技术物理研究所测量了室温下晶体的吸收谱;刘颂豪研究员、汤洪高副研究员给予了指导。在此一并感谢。

参 考 文 献

- [1] J. C. Walling *et al.*, *IEEE. J. Quant. Electr.*, **QE-16** (1980), 1302.
- [2] B. Struve, G. Huber, *Appl. Phys.*, **B30** (1983), 117.
- [3] D. C. Wood, J. Ferguson, K. Knox and J. F. Dulon, *J. Chem. Phys.*, **39**(1963), 890.
- [4] D. C. Wood and G. F. Imbusch, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968), 5255.
- [5] 文根旺等, $\text{YGG}:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的激光诱导荧光光谱研究,中国激光,待发表.
- [6] 黄昆, 物理学进展, **1**(1981),31.
- [7] U. Dürr, *Laser und Optoelektronik*, **1**(1983), 31.
- [8] M. C. Keith *et al.*, *Am. Mineralogist*, **39**(1954), 1.

A STUDY OF THE SPECTRAL CHARACTERISTICS OF $\text{YGG}:\text{Cr}^{3+}$ CRYSTAL

GAO WEN-BIN CHEN JUN-DE YANG SHI-JUN YE LI-LI LU SHI-PING
WEN GEN-WANG

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei*)

ABSTRACT

The spectral characteristics of $\text{YGG}:\text{Cr}^{3+}$ crystal was investigated experimentally. The absorption spectrum at 300 K and the fluorescence spectrum at 10 K, 133 K, and 300 K are presented. The fluorescence life time, nonradiative transition probability and radiative quantum efficiency as the function of temperature are also presented. Based on the absorption spectrum and the fluorescence spectrum, with the perturbation of $C_{3i}(S_6)$ low symmetry field, the individual substates resulting from the splitting of $\text{Cr}^{3+} {}^2T_1$ state in the YGG host, and the location of R line due to ${}^2A_2 \leftrightarrow E$ zero phonon transition are determined.