

掺铬高电价阳离子氧化物的荧光光谱 及其作为可调谐激光材料的探索*

罗遵度 陈继明 陈 涛

(中国科学院福建物质结构研究所)

摘要——本文报道了三价铬离子在钼酸钾铝、钨酸铝、铌酸铝和钽酸铝中的荧光光谱和荧光寿命测量结果。高电价阳离子的极化效应使铬离子所处的晶格场减弱,因此 T_2 到 4A_2 的振动电子跃迁光谱峰值出现在长于 800 nm 的波段。这些材料有足够强的电子-声子耦合强度,荧光带较宽,有可能作为红外可调谐激光材料。

一、引 言

自从用金绿宝石(Alexandrite $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$)发射声子终端激光并在 7000~8000 Å 范围实现激光可调谐以来,固体红外可调谐激光晶体的研究引起了很多人的注意。根据三价铬离子晶格场能级图的特点,弱晶场能使 T_2 能级接近 2E 能级,能级寿命较长的 2E 能级上的粒子在室温下能更多地通过热激发跃迁到 4T_2 能级,致使 R 线强度减弱,声子边带发光强度增强,同时发射波长向长波移动。因此, Kenyon^[1] 提出以大晶胞参数的晶体作为铬离子的基质来寻找红外可调谐激光晶体。按照这一设想,近来在一系列晶胞参数较大的掺铬石榴石晶体(特别是 $\text{Cr}:\text{GSGG}$)上实现了可调谐激光发射^[2,3]。另外,用某些掺铬氯化物(如 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ^[4])和硫化物(如 Lu_2S_3)材料也可以得到峰值在 1 μm 波长以上的长波荧光发射。但是,晶胞参数大的晶体(特别是氯化物和硫化物)的物理化学性能往往不好。另外,正如我们曾经指出的^[4]:晶胞参数大的晶体,其黄昆-里斯数—— S 因子将变小,声子边带的峰值强度和宽度都将减少。实际上,这些氧化物材料的峰值波长向红外方向扩展并不明显。我们认为,若考虑以铬离子为中心的配位多面体,在其顶点上的氧离子可能被邻近的基质阳离子(特别是高价阳离子)极化,这种极化有利于铬离子晶格场的减弱。预期通过这种途径可以得到一些物理化学性能好、铬离子的晶格场较弱、 S 因子又足够大的材料。我们测定了 $\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ (空间群 D_{3d}^3)、 $\text{Cr}^{3+}:\text{AlTaO}_4$ (空间群 D_{3d}^{14})、 $\text{Cr}^{3+}:\text{AlNbO}_4$ (空间群 C_{2v}^2)和 $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (空间群 D_{3d}^{14})的荧光光谱和荧光寿命,实验结果证实了我们的设想。

本文 1985 年 2 月 1 日收到。

* 实验样品由王国富、江爱栋、张爱芳制备。

二、实 验

用合成煅烧的粉末样品先测量室温荧光光谱和荧光寿命，然后用熔盐法生长的晶体样品做吸收、荧光光谱和荧光寿命测试。所得数据表明，粉末样品与晶体样品的结果基本相同。

晶体的吸收光谱用岛津 UV-300 分光光度计测量，结果见图 1。荧光光谱用图 2 所示装置测量。光源是 1000 W 连续球形汞氙灯，调制成 100 Hz 脉冲光。激发光经 WDF 型单色仪分光后射到 30° 直角样品盒中的样品上，荧光在与入射光成直角的方向上经 44 W 型单色仪分光后用 EMI 9684 B 光电倍增管接收，输出信号用 FS-1 型锁相放大器放大后记录。经校正的荧光光谱见图 3 和图 4。

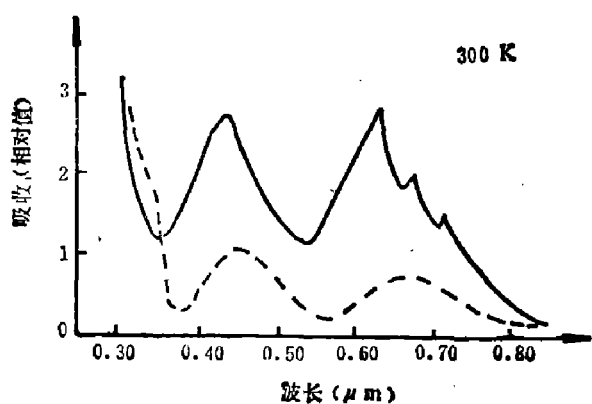


图 1 吸收光谱

—Cr³⁺: Al₂(WO₄)₃Cr³⁺: KAl(MoO₄)₂
Fig. 1 Absorption spectra of the crystals
Cr³⁺: Al₂(WO₄)₃ and Cr³⁺: KAl(MoO₄)₂

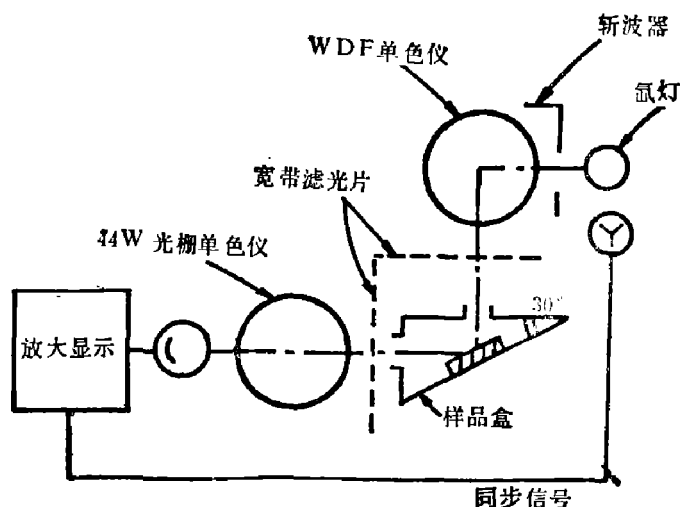


图 2 荧光光谱测量装置

Fig. 2 Diagram of the fluorescence
measurement device

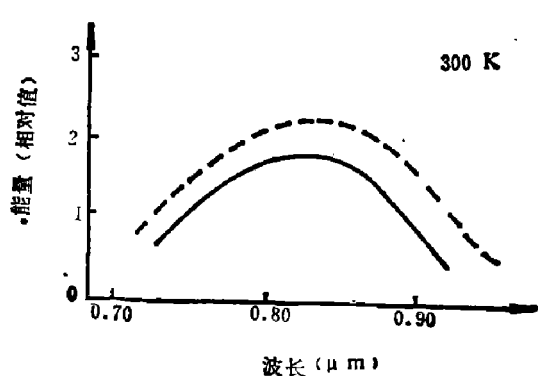


图 3 荧光光谱

—Cr³⁺: Al₂(WO₄)₃Cr³⁺: KAl(MoO₄)₂
Fig. 3 Fluorescence spectra of Cr³⁺:
KAl(MoO₄)₂ and Cr³⁺: Al₂(WO₄)₃

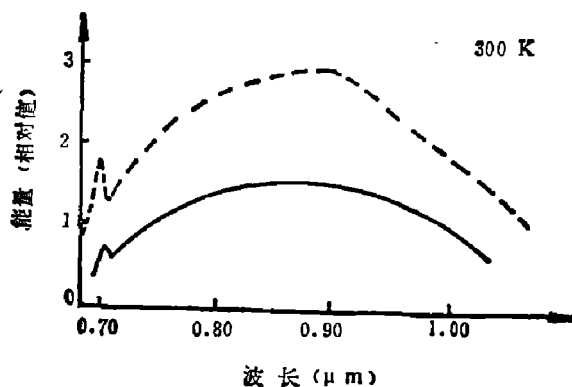


图 4 荧光光谱

—Cr³⁺: AlTaO₄Cr³⁺: AlNbO₄
Fig. 4 Fluorescence spectra of Cr³⁺:
AlNbO₄ and Cr³⁺: AlTaO₄

荧光寿命测量装置如图 5 所示。用 CMX-4 可调谐染料激光器作光源，激光脉冲重复率为 20 Hz，脉宽小于 2 μs。有色光学玻璃滤光片通带宽度包括整个荧光波段。用

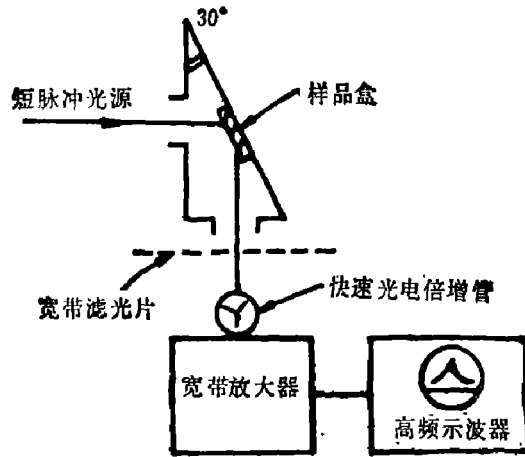


图5 脉冲衰减法测荧光寿命

Fig 5 Diagram of the device of the pulse decay measurement for the lifetime.

M12 FD 35 蔡司光电倍增管作为接收元件, 输出负载为 100Ω 。测得表征 2E 和 4T_2 两能级有效寿命数据见表 1。

表 1 样品荧光寿命和其它光谱数据

Table 1. Lifetime and other spectroscopic data of the samples

样品名称	$\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	$\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{Ca}^{3+}:\text{AlNbO}_4$	$\text{Cr}^{3+}:\text{AlTaO}_4$
荧光寿命(μs)	30	40	10	10
边带峰值波长(μm)	0.82	0.82	0.88	0.88
边带半宽(\AA)	~ 1500	~ 1500	~ 2000	~ 2000

三、讨 论

将上述实验结果与目前已实现激光可调谐的若干终端声子激光晶体的光谱数据作一比较是很能说明问题的, 表 2 是它们的声子边带峰值波长的比较。

表 2 Cr^{3+} 离子在不同基质中的声子边带峰值波长比较

Table 2 Comparison of the phonon sideband peak wavelength of Cr^{3+} ions in different hosts

基质种类	$\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$	AlTaO_4	AlNbO_4	$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$
声子边带峰值波长 (nm)	820	880	880	820
基质种类	BeAl_2O_4	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	$\text{Gd}_3(\text{ScGa})\text{GaO}_{12}$	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_3\text{Sc}_3\text{Ga}_3\text{O}_{12}$
声子边带峰值波长 (nm)	750 ^[8]	720 ^[8]	770 ^[2]	760 ^[8]

由表 2 可以看出, $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ 等样品的声子边带峰值波长均长于 800 nm , 在我们进行这一工作时, 国际上研制的这一类氧化物材料(包括未报道实现激光可调谐发射的

GdAl₃(BO₃)₄^[4]、CaY₂Mg₂Ge₃O₁₂^[5]和Al(PO₃)₃^[1]),其荧光峰值波长均短于800 nm。本工作完成后,我们得知G. Huber等人于1984年6月在美国召开的第四届激光和电光学会议上报告了关于掺铬钨酸锌(Cr: ZnWO₄)已实现980~1050 nm激光可调谐,这是目前这类材料中激光波长最长的一种材料。G. Huber等人认为这是由于Cr³⁺离子取代离子半径较大的Zn²⁺离子,从而晶格场减弱的结果。我们认为这样分析不够全面,以Cr³⁺: CaY₂Mg₂Ge₃O₁₂为例^[1],这里Cr³⁺取代了Mg²⁺的位置,Mg²⁺离子半径仅略小于Zn²⁺的离子半径(就戈德许密特半径而言, $\gamma(\text{Mg}^{2+})=0.78 \text{ \AA}$ 、 $\gamma(\text{Zn}^{2+})=0.83 \text{ \AA}$ 、 $\gamma(\text{Al}^{3+})=0.57 \text{ \AA}$),Cr³⁺: CaY₂Mg₂Ge₃O₁₂发射峰值在780 nm,与Cr³⁺取代Al³⁺的其它不同结构类型的材料相比,发射峰向红外方向移动并不明显,但在ZnWO₄中,Cr³⁺的发射峰值竟比它在CaY₂Mg₂Ge₃O₁₂中的发射峰值向红外方向移动了约300 nm,六价钨离子对氧离子的极化作用不能不说是一个十分重要的因素。

关于晶胞参数与S因子的关系,目前还没有准确的定量理论,我们曾经做过一些半定量分析,对这个问题的严格分析将另文发表。这里只引用S. Nakajima等人^[6]对简化模型的计算结果所作的说明,它们假定电子基态为1S型波函数,而激发态为2S型波函数,对于电子半径a小于晶胞参数d的情况,声学模声子和光学模声子与电子耦合的S因子分别为:

$$\left. \begin{aligned} S_{ac} &= 0.46 \frac{E_d^2}{\hbar M C_s^3} \frac{a^4}{d^3}, \\ S_{op} &= \frac{e^2}{\hbar \omega_s} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \times 1.8 \frac{a^4}{d^3}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中S_{ac}是声学模声子与电子耦合的S因子,S_{op}是光学模声子与电子耦合的S因子,C_s

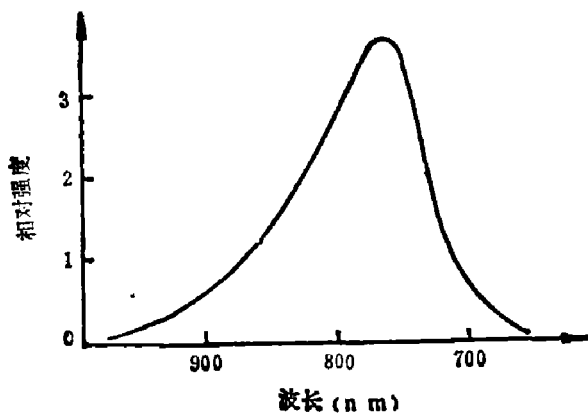


图6 Cr³⁺:GSGG 荧光光谱

Fig. 6 Fluorescent spectrum of Cr³⁺:GSGG

为声速, ω 为声子模频率, ϵ_∞ 和 ϵ_0 为晶体的介电常数。我们讨论的铁族离子(Cr³⁺)d电子与声子的相互作用属于这种电子半径小于晶胞参数的情况,显然S因子随晶胞参数的加大很快地减小。虽然这种模型化计算使用的不是实际的3d电子波函数,但它反映了一个共同的本质问题,即当电子半径与晶胞参数接近时,局域电子与声子相互作用最有效。Cr³⁺:GSGG是把铬离子放到晶胞参数较大的基质中获得的一种红外可调谐激光晶体,我们可以比较一下它的荧光(声子边带)

半高宽(参见图6)与Cr³⁺在KAl(MoO₄)₂和Al₂(WO₄)₂单晶样品的荧光半高宽(参见图3和表1)。很明显,后者有更宽的声子边带发射。从半高宽W与S因子的关系式^[7]

$$W = 2^{3/2} (\ln 2)^{1/2} [S(T) (\hbar \omega_s)_T^2]^{1/2} \quad (2)$$

可以清楚地看出:要得到调谐范围较大的材料,不能不考虑S因子的大小,单纯追求晶胞参数大的基质显然是片面的。式(2)中W为光谱半高宽,S(T)为温度T时的S因子, $(\hbar \omega_s)_T^2$ 是温度T时的声子模s的声子能平方。在一系列高电价阳离子(如W⁶⁺、Mo⁶⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺)化合物中寻找Cr³⁺的基质是探索红外可调谐声子终端激光材料的有效途径。

从我们所得到的谱图可以看出,在KAl(MoO₄)₂和Al₂(WO₄)₂中,Cr³⁺的R线不出

现, 对于前者是由于 Cr^{3+} 的点群 (D_{3d}) 包含有对称心, 对后者则是因为 4T_2 和 2E 靠得比较近, 室温下粒子分布到 4T_2 上, 由 2E 能级往下跃迁的强度大大减弱。在所有这类材料中 4T_2 能级与 2E 能级的间距 ΔE 都比较小, 我们测量的荧光寿命是这两个能级的有效寿命 τ_{eff} ,

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{\frac{1}{\tau_E} + \frac{1}{\tau_T} \exp(-\Delta E/KT)}{1 + \exp(-\Delta E/KT)}, \quad (3)$$

式中 τ_E 为 2E 能级寿命, τ_T 为 4T_2 能级寿命, ΔE 为 2E 与 4T_2 能级间的间隔, K 为波尔兹曼常数, T 为温度。R 线如果为宇称禁戒, 其寿命 τ_E 将比较长, 2E 能级成为一个“牢靠的粒子库”。 $\text{Cr}^{3+}:\text{GGG}$ 或 $\text{Cr}^{3+}:\text{GSGG}$ 就属于这种情况, 它已获得连续可调激光输出。 $\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)$ 的情况与此相似, 但由于它的 ΔE 更小, 所以有效寿命 τ_{eff} 较短。为了进一步说明这个问题, 我们根据式 (3) 进行了简单计算, 结果列于表 3, 计算过程中假设 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 禁戒, 忽略 $\frac{1}{\tau_E}$ 项, 设 $\tau_T = 5 \mu\text{s}$, 并利用了室温下 $KT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ 。从表 3 所示的变化趋势可以看出, 当 2E 与 2T_2 靠近时, 这两个复合能级的有效寿命是减少的。表 1 列举的四种样品荧光寿命均比较短, 这与晶格场因 W^{6+} 、 Mo^{6+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 等阳离子对氧的极化作用使氧多面体中 Cr^{3+} 离子晶场减弱的推断完全符合。

表 3 4T_2 和 2E 两能级间隔大小与有效寿命的关系

Table 3 Relationship between the separation of 4T_2 and 2E and its effective lifetime

$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	100	200	300	400	500	600	800
$\tau_{\text{eff}}(\mu\text{s})$	13	19	27	42	66	105	278

参 考 文 献

- [1] Kenyon P. T. et al., *IEEE J. Quant.*, **QE-18** (1982), 1189.
- [2] Struve B., Huber G. et al., *Appl. Phys.*, **B28** (1982), 235.
- [3] Struve B. and Huber G., *Appl. Phys.*, **B30** (1983), 117.
- [4] Harig T. et al., *J. Lumin.*, **24/25** (1981), 367.
- [5] Christensen S. P. et al., *IEEE J. Quant.*, **QE-18** (1982), 1197.
- [6] Nakajima S., Toyozawa Y., Abe R., *The Physics of Elementary Excitations*, Springer-Verlag Berlin, (1980).
- [7] 黄昆, 物理学进展, **1**(1981), **1**: 31.
- [8] Walling J. C. et al., *IEEE J. Quant.*, **QE-16** (1980), 1302.

THE FLUORESCENT SPECTRA OF Cr^{3+} IONS IN OXIDES OF HIGH VALENT-CATION AND THE POSSIBILITY TO USE THEM AS TUNABLE LASER MATERIALS

LUO ZUNDU, CHEN JIMING, CHEN TAO

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica)

ABSTRACT

The fluorescent spectra and fluorescent lifetime measurement of the ions Cr^{3+} in four oxides (the potassium aluminium molybdate, the aluminium tungstate, the aluminium niobate and the aluminium tantalate) are reported. The wavelength of the fluorescent peaks of these samples is longer and their linewidth is wider than that of Alexandrite and many other chromium-doped tunable laser materials. The crystal field of the Cr^{3+} ions is weakened by polarization effect of the high valent-cations, so the wavelength of the ${}^4T_2-{}^4A_2$ vibronic transition is moved to the infrared side. These materials have strong enough electron-phonon coupling or large enough Huang-Rhys factors. In this way one can expect to obtain a series of tunable laser materials which have wide tunable range and the wavelength of emission peaks longer than 800 nm.