

# $\text{Cr}^{3+}:\text{LiGaW}_2\text{O}_8$

## 晶体的光谱研究\*

陈继明 罗遵度 王国富 陈金华 黄艺东

(中国科学院福建物质结构研究所, 福建, 福州, 350002)

**摘要**——研究了作者研制的  $\text{Cr}^{3+}:\text{LGT}$  晶体的室温吸收和荧光光谱, 用比较简捷的方法进行了能级、晶场强度和跃迁截面的计算分析, 从光谱学观点可以认为这种晶体是一种较有潜力的终端声子可调谐激光材料。

**关键词**—— $\text{Cr}^{3+}:\text{LGT}$  晶体, 吸收光谱, 荧光光谱, 可调谐激光。

### 1. 引 言

P. T. Kenyon 和 B. Struve 等人<sup>[1~3]</sup> 在研究了掺  $\text{Cr}^{3+}$  的多种晶体光谱性质后指出, 为得到红外宽带的强荧光跃迁, 必须在  $\text{Cr}^{3+}$  格位上获得较弱的晶场。我们曾经指出<sup>[4]</sup>, 在某些高电价阳离子的氧化物中, 极化作用也是获得  $\text{Cr}^{3+}$  弱晶场的一条途径。最近我们又生长出  $\text{Cr}^{3+}:\text{LiGaW}_2\text{O}_8$  ( $\text{Cr}^{3+}:\text{LGT}$ ) 晶体, 首次测量了它的光谱数据, 并做了某些简明的计算和分析。

### 2. 光 谱 实 验

用化学合成  $\text{Cr}^{3+}$  不同含量的  $\text{LiGa}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}\text{W}_2\text{O}_8$  的化合物 ( $x$  为掺杂浓度), 压成块状粉末样品。对不同样品用相同光束激发荧光, 以保证相同的激发光的波长、能量和入射角度等条件。接收荧光也应保证同等条件, 这样就能得到相对荧光强度随  $\text{Cr}^{3+}$  含量的变化关系 (参看图 1)。荧光测量条件是: 激发光波段包括  $\text{Cr}^{3+}$  两个吸收峰的波长范围 ( $0.3\sim 0.6\mu\text{m}$ ), 荧光接收波段包括所有可能的荧光波长范围 ( $0.65\sim 1.2\mu\text{m}$ ), 测得的荧光光谱即所谓“全荧光”。

由图 1 曲线变化规律看出, 荧光强度在  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂浓度摩尔数  $x=0.037$  时达到最大, 由此基本上可确定  $x=0.037$  是最佳掺杂浓度。在低浓度时, 荧光强度与发光中心浓度成正比, 所以荧光强度呈上升趋势, 但当浓度较大时, 就显示出浓度淬灭效应, 荧光强度开始衰

本文 1989 年 2 月 3 日收到, 修改稿 1989 年 9 月 25 日收到。

\* 国家自然科学基金资助项目。

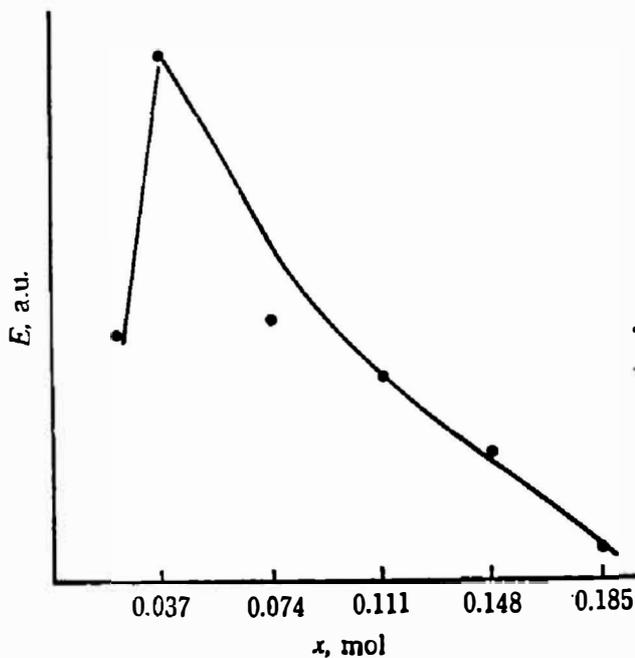


图1 Cr<sup>3+</sup>:LGT 粉末样品相对荧光强度  
随 Cr<sup>3+</sup> 含量的变化

Fig.1 Relative fluorescent intensity as a function of  
Cr<sup>3+</sup> concentration of Cr<sup>3+</sup>:LGT powdered sample.

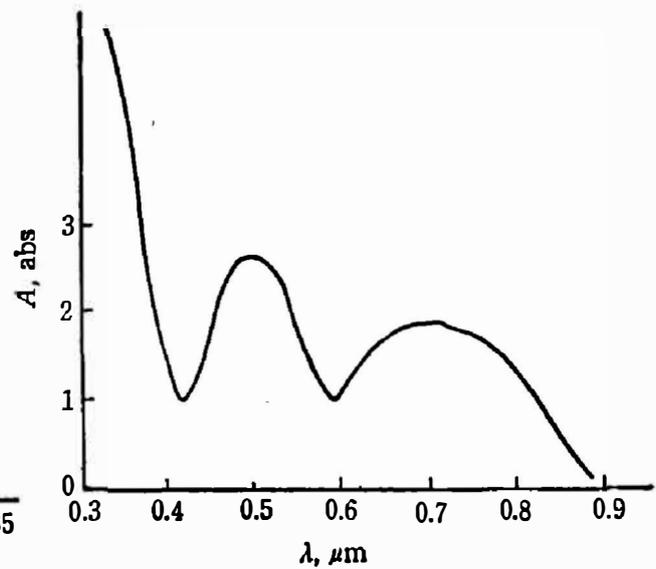


图2 Cr<sup>3+</sup>:LGT 晶体 300K 时的无偏振吸  
收光谱

Fig.2 Non-polarized absorption spectra  
of Cr<sup>3+</sup>:LGT at 300K.

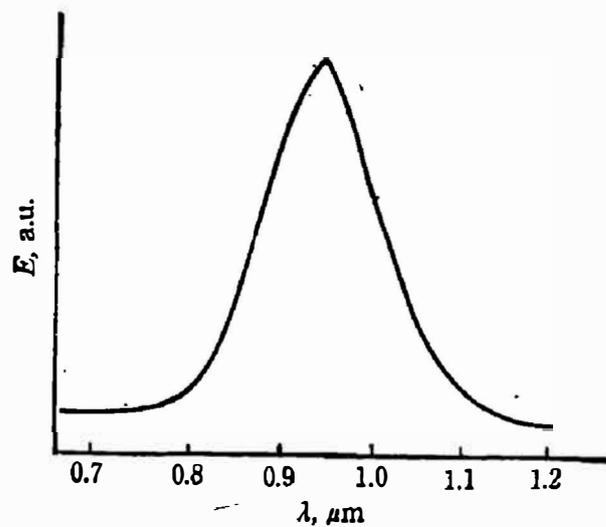


图3 Cr<sup>3+</sup>:LGT 晶体 300K 时的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of Cr<sup>3+</sup>:LGT at 300K.

减。浓度愈大淬灭愈厉害,曲线出现明显的极值。

晶体样品用熔盐法生长<sup>[5]</sup>,经结构分析确定属单斜晶系,空间群为  $P_2/C$ , 晶胞参数  $a=0.930\text{ nm}$ 、 $b=0.565\text{ nm}$ 、 $c=0.489\text{ nm}$ 、 $\beta=90.3^\circ$ 、 $Z=2$ 。生长晶体配料的 Cr<sup>3+</sup> 浓度  $x=0.037$ ,经反射光谱测定晶体中实际 Cr<sup>3+</sup> 浓度为  $x=0.045$ 。我们的经验表明:如果配料时充分搅拌并多次反复煅烧及研磨,配料中 Cr<sup>3+</sup> 浓度基本上能反映晶体的 Cr<sup>3+</sup> 浓度。

用 Varain-2390 分光光度计测量  $10\times 5\times 0.48\text{ mm}^3$  晶体样品的吸收光谱,在我们装配的以国产 44 W 光栅单色仪为主件的荧光光谱系统上测量荧光光谱,分别得到图 2 和图 3。图 2 中有两组宽而强的属于 Cr<sup>3+</sup> 的吸收带。图 3 中的宽带荧光发射相当强,峰值波长红移

到 0.94 μm, 半宽度竟达 0.2 μm. 用脉冲衰减法测得室温下荧光寿命为 5 μs.

### 3. 能级、晶场和跃迁截面的计算

一般地说, 确定或计算晶体能级需要低温光谱数据. 但在根据特定条件下强声子耦合的吸收和发射光谱线型成镜像对称的原理<sup>[5, 6]</sup>, 仅用 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级在室温下对 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 能级的吸收和发射光谱的峰值位置  $E_{op}({}^4T_2)$  和  $E_{ep}({}^4T_2)$ , 也可以找出 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级的平衡点位置  $E_0({}^4T_2)$ , 即

$$E_{op}({}^4T_2) - E_0({}^4T_2) = E_0({}^4T_2) - E_{ep}({}^4T_2) = \frac{1}{2} \Delta E_{stok},$$

$\Delta E_{stok}$  是由于声子耦合引起的辐射能量的斯托克斯位移. 由此可估算  $E_0({}^4T_2)$  的能级位置, 并确定它与 <sup>2</sup>E 能级的间隔.

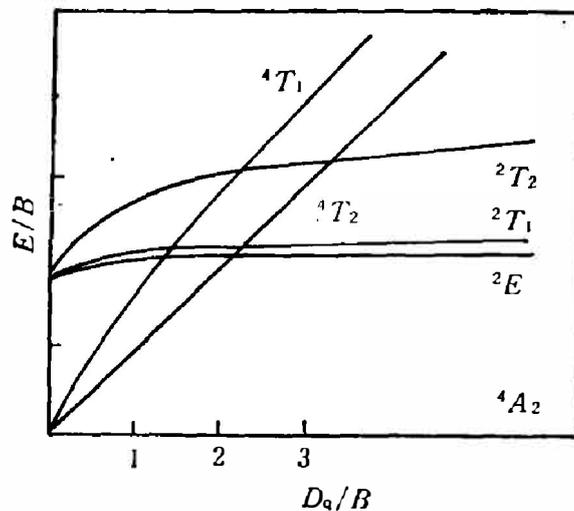


图 4 Cr<sup>3+</sup> 在八面体晶场中的 Tanabe-Sugano 能级图

Fig. 4 Tanabe-Sugano energy levels of Cr<sup>3+</sup> in the crystal field of octahedron.

Y. Tanabe 和 S. Sugano 计算出八面体对称条件下 Cr<sup>3+</sup> 的能级和晶场的关系 (参见图 4), 并给出  $E({}^4T_1)$  和  $E({}^4T_2)$  能级与晶场强度  $D_q$  及拉卡参数  $B$  的关系式<sup>[7]</sup>

$$\begin{cases} E_{op}({}^4T_2) - E_0({}^4A_2) = 10D_q, \\ E_{op}({}^4T_1) - E_0({}^4A_2) = 11D_q + \frac{15}{2}B. \end{cases}$$

根据实验数据可以确定吸收峰  $E_{op}({}^4T_2) = 13698 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E_{op}({}^4T_1) = 19607 \text{ cm}^{-1}$ 、荧光峰  $E_{ep} = 10638 \text{ cm}^{-1}$ , 由此可算得  $\Delta E_{stok} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E_0({}^4T_2) = 12168 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B = 606 \text{ cm}^{-1}$ 、 $D_q = 1369 \text{ cm}^{-1}$ 、 $D_q/B = 2.26$ .

G. Huber 等学者对掺 Cr<sup>3+</sup> 的多种晶体光谱获得了颇有参考价值的数据<sup>[2, 3]</sup>, 表 1 引用了几种晶体的数据与 Cr<sup>3+</sup>:LGT 数据做比较. 由表 1 明显看出, 由于 Cr<sup>3+</sup>:LGT 的晶场较弱, 致使荧光峰值位置红移增大, 这与其它报道和图 4 给出的理论结果是一致的, Cr<sup>3+</sup>:LGT 有很强的宽带荧光跃迁, 由于  $D_q/B$  接近 2.30, 估计 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级靠近 <sup>2</sup>E 能级, <sup>2</sup>E 能级上的粒子在室温下转到 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级, <sup>2</sup>E 能级起到粒子库作用, 这给荧光辐射带来明显增益. 但这一机制也使能级复合寿命 (荧光寿命) 变短, 因此, 在室温和 77K 下测得 Cr<sup>3+</sup>:LGT 荧光寿命

表 1 几种掺 Cr<sup>3+</sup> 晶体的晶场强度与宽带荧光跃迁  
Table 1 Strength of crystal field and broad-band fluorescent transition of some Cr<sup>3+</sup> doped crystals.

晶 体	Cr <sup>3+</sup> : Y <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YGG)	Cr <sup>3+</sup> : Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (GGG)	Cr <sup>3+</sup> : Gd <sub>3</sub> (Sc <sub>1</sub> Ga) <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (GSGG)	Cr <sup>3+</sup> : LiGaW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (LGT)
D <sub>q</sub> /B	2.55	2.55	2.45	2.26
荧光光谱峰值(μm)	0.730	0.745	0.760	0.940
可调谐范围或荧光光谱带宽(μm)	—	—	0.742~0.842	0.850~1.050

都只有 5 μs 是不难理解的. 这一数值与 P. T. Kenyon 提供的有效寿命 τ<sub>eff</sub> 计算公式的结果基本一致<sup>[1]</sup>, 即

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{\frac{1}{\tau(^2E)} + \frac{3}{\tau(^4T_2)} \exp\left(-\frac{\Delta}{KT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{KT}\right)}$$

式中 τ(<sup>2</sup>E) 和 τ(<sup>4</sup>T<sub>2</sub>) 分别表示 <sup>2</sup>E 能级和 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级复合前的能级寿命, Δ 表示 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级和 <sup>2</sup>E 能级的间隙. 正如前面提到的, 由于 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级低于 <sup>2</sup>E 能级, 所以 Δ 应为接近于零的负值. 由上式可明显地看出, 这时的 τ<sub>eff</sub> 值基本上取决于短寿命 τ(<sup>4</sup>T<sub>2</sub>).

D. E. McCumber 根据 A. Einstein 的细致平衡原理, 给出了吸收截面 σ<sub>a</sub> 和发射截面 σ<sub>e</sub> 的关系式<sup>[8]</sup> 为

$$\sigma_a(\omega) = \sigma_e(\omega) \exp[\hbar(\omega - \mu)/kT],$$

式中 μ 是无声子线的跃迁频率, k 是玻耳兹曼常数. 由已知的关系式 σ<sub>a</sub>(ω) =  $\frac{k(\omega)}{N}$  (k(ω) 是频率为 ω 的吸收系数), 根据掺杂离子浓度 N = Z × 摩尔数及晶胞体积, 算出我们所研究的晶体样品的掺杂离子浓度 N = 3.51 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级的吸收峰截面为 σ<sub>a</sub>(<sup>4</sup>T<sub>2</sub>). 根据 D. E. McCumber 的理论又可计算出 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 能级的发射峰截面 σ<sub>e</sub>(<sup>4</sup>T<sub>2</sub>), 截面值均列于表 2.

表 2 几种掺 Cr<sup>3+</sup> 晶体的一些光谱数据比较  
Table 2 Spectra data of some Cr<sup>3+</sup> doped crystals.

晶 体	Cr <sup>3+</sup> : BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sup>3+</sup> : GSGG	Cr <sup>3+</sup> : Al <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup> : ZnWO <sub>4</sub>	Cr <sup>3+</sup> : LGT
荧光峰值波长(μm)	0.75	0.76	0.81	0.97	0.94
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub> 吸收峰截面 σ <sub>a</sub> (cm <sup>2</sup> )		3.3 × 10 <sup>-20</sup>	3.9 × 10 <sup>-19</sup>	4.9 × 10 <sup>-19</sup>	9.0 × 10 <sup>-20</sup>
<sup>4</sup> T <sub>2</sub> → <sup>4</sup> A <sub>2</sub> 发射峰截面 σ <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> )	7.6 × 10 <sup>-21</sup>	1 × 10 <sup>-20</sup>	1.9 × 10 <sup>-19</sup>	4.3 × 10 <sup>-19</sup>	8.9 × 10 <sup>-20</sup>
荧光寿命(μs)	260	120	16	5	5

## 4 结 论

1. Cr<sup>3+</sup>:LGT 晶体的晶场较弱,斯托克斯位移较大,可以获得较强的宽带荧光跃迁和较大的峰值红移.

2. 从峰值波长、跃迁带宽和跃迁截面的光谱学参数来看,这种晶体是较理想的红外可调谐声子终端激光材料.

3. 荧光寿命偏短,给泵浦造成一定难度,但用短脉冲泵源可以克服这一障碍,所以,这种晶体是有潜力的.

致谢——实验中得到傅逢呈同志的帮助,在此表示谢意.

## 参 考 文 献

- [1] Kenyon P. T. et al., *IEEE J. Quantum Electron*, **QE-18**(1982), 8: 1189.
- [2] Petermann K. and Huber G., *Journal of Luminescence*, **31/32**(1984): 71.
- [3] Struve B. and Huber G., *Appl. Phys.*, **B36**(1985): 195.
- [4] Luo Zundu, Chen Jiming and Chen Dao, *Chinese Physics*, **6**(1986), 4: 995.
- [5] 王国富等, *硅酸盐学报*, **17**(1989), 2: 191.
- [6] Lumb M. D., *Luminescence Spectroscopy*, Academic Press, London, 1978: 42.
- [7] Tanabe Y. and Sugano S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**(1954), 5: 733.
- [8] Me Cumber D. E., *Phys. Rev.*, **134**(1964), 2A: A299.
- [9] Struve B. and Huber G., *Appl. Phys.*, **B30**(1983): 117.
- [10] Walling J. G. et al., *Opt. Lett.*, **4**(1979), 6: 182.

**SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF THE  $\text{Cr}^{3+}$ -DOPED  
LITHIUM GALLIUM TUNGSTATE CRYSTAL  
( $\text{Cr}^{3+}:\text{LiGaW}_2\text{O}_8$ )\***

CHEN JIMING, LUO ZUNDU, WANG GUOFU, CHEN JINHUA, HUANG YIDONG

*(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, 350002, Fuzhou, Fujian, China)*

**ABSTRACT**

The investigation of the room-temperature absorption and emission spectra of the  $\text{Cr}^{3+}:\text{LGT}$  crystal, which was first proposed in the authors' laboratory, is reported. By means of a direct and simple method, the energy levels, crystal field strength and the transition cross-section are determined. It can be seen that this crystal is a kind of potential phonon-terminated infrared tunable laser material.

---

\* Project supported by the Chinese National Natural Sciences Fund.