

Cr:Mg₂SiO₄ 晶体红外光致发光谱的研究*

祝生祥¹⁾ 杨宝成²⁾ 林远齐²⁾ 潘佩聪³⁾
邓佩珍³⁾ 纪华美⁴⁾ 陈诗伟⁴⁾ 郑一善²⁾

(¹⁾同济大学物理系, 上海, 200092; (²⁾华东师范大学物理系, 上海, 200062;

(³⁾中科院上海光机所, 上海, 201800; (⁴⁾中科院红外物理国家实验室, 上海, 200083)

摘要: 报道了在室温和液氮温度下分别用 1064 nm 和 532 nm 激光诱导的 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体的红外光致发光谱, 并详细分析光谱的结构和特点. 在假设 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体中同时存在 (CrO₆)⁹⁻ 和 (CrO₄)⁴⁻ 两种络离子的基础上讨论了红外光致发光的产生机理, 理论计算证明假设是合理的.

关键词: 红外光致发光谱, Cr:Mg₂SiO₄ 晶体, 络离子.

引言

Cr:Mg₂SiO₄ 是一种新的激光晶体, 国外已用它获得可调谐的激光输出^[1]. 目前有关 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体光致发光谱的报道中, 有的仅仅给出一般的光致发光曲线^[2], 有的虽给出激光诱导的光致发光曲线^[1,3,4], 但作者的兴趣却在与激光输出相联系的发光波长范围, 没有从光致发光谱的特点和细微结构方面作仔细的研究. 我们^[5]曾报道过 Cr:Mg₂SiO₄ 光致发光机理. 本文用 1064 nm 和 532 nm 两种 YAG 激光波长, 系统地研究了 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体的红外光致发光谱, 获得了与激光偏振方向有关的实验结果, 比较详细地研究了光致发光的特点和光谱结构, 讨论了产生光致发光的两种机理.

1 实验条件

实验使用的 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体样品采用高频感应加热单晶提拉炉生长. 按晶轴切割的晶片经光学加工后成 14 × 14 × 20 mm³ 的立方体, 样品的每一个面都与某一晶轴垂直. 样品中铬离子密度 ~ 10¹⁸ cm⁻³.

实验用激光源为法国 Quantel 公司的调 Q YAG/染料激光系统, 激光能量 ~ 100 mJ/脉冲, 激光束用长焦距透镜 ($f = 70$ cm) 聚焦, 样品置于距焦点 20 cm 的地方, 透过样品的剩余激光用滤色片滤去. 光致发光信号经国产 44 W0.5 m 光栅单色仪分光后, 用锗光电

本文 1991 年 3 月 22 日收到, 修改稿 1991 年 9 月 26 日收到.

* 本课题获中国科学院红外物理国家实验室和上海高等学校青年教师基金资助.

二极管接收, 经 GN-82 激光能量显示仪将信号处理后, 结果分别送到示波器监视和自动记录仪记录. 室温和低温光致发光实验的光路略有差别, 根据样品池的结构, 室温条件下光致发光的探测方向与诱导光束的传播方向垂直, 在液氮温度下则几乎是平行的. 样品池采用专门设计的玻璃杜瓦瓶, 便于在室温和液氮温度下进行实验. 图 1 是实验框图.

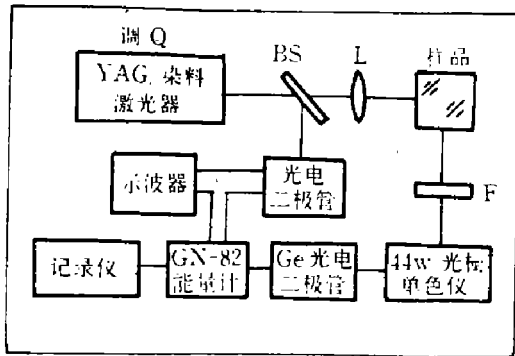


图 1 实验装置示意图

BS: 分束片, L: 透镜, F: 泵浦光间歇滤波器

Fig. 1 Schematic diagram of the LIF experimental set-up. BS: beamsplitter, L: lens, F: pump light blocking filter

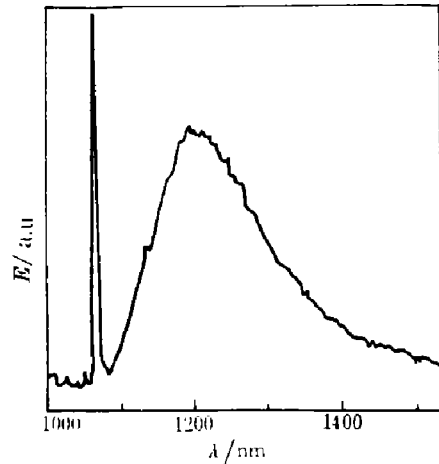


图 2 室温下 1064nm 激光诱导的 $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$ 晶体的红外谱

Fig. 2 IR spectra of $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$ at room temperature with the wavelength of the inducing laser being 1064 nm

2 实验结果

2.1 室温红外光致发光谱

1064 nm 激光是非偏振的, 当用它激励晶体时, 沿晶体三个晶轴方向的荧光谱形状基本相同, 参见图 2. 改变激励光束沿晶轴的传播方向, 只影响光致发光谱带的强度, 谱的形状基本不变. 发光峰值均在 1200 nm 附近.

当用 532 nm 激光诱导时, 我们可得到 6 种光致发光谱分别对应于 6 种不同的相对取向, 参见图 3. 图中狭窄的锐峰是诱导激光的二级谱, 即 1064 nm 线, 实验中作为标记线. 图 3 是按照与光致发光探测方向相同的晶轴不变, 只转动与光传播方向以及光的偏振方向的晶轴而分别组合为 (a)、(b)、(c) 三组谱图, 也可将 6 张图另外组合. 仔细分析这些谱图, 不难发现 $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$ 晶体的光致发光特性主要与诱导光束的偏振情况有关. 这些荧光谱都表现为两个谱带, 它们分别位于 1064 nm 标识线的两侧. 我们称波长小于 1064 nm 的为 S 带, 波长大于 1064 nm 的为 L 带. 它们的峰值分别在 960 nm 和 1150 nm 附近. 两个谱带的相对光致发光强度只与诱导光的偏振方向有关. 当诱导光的偏振方向与晶轴 b 平行时, S 带较强, L 带很弱, 甚至淹没在 S 带的带边里, 参见图 3(a)、(c) 的虚线. 当诱导光的偏振方向与晶轴 c 平行时, 情况则相反, L 带很强, S 带很弱, 见图 3(a) 中的实线和 (b) 中的虚线. 当诱导光的偏振方向与晶轴 a 平行时, 两个荧光带的强度基本相同, 荧光曲线呈双峰形状, 见图 3(b)、(c) 中的实线. S 带与紫翠宝石 (BHA:Cr^{3+})^[6]、 GSGG ^[7]等掺

铬晶体中 Cr³⁺ 离子的光致发光带极为相似, 而 L 带却是 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体特有的现象. 在迄今为止的有关掺铬晶体光致发光特性的报道中未见有类似的光致发光谱带.

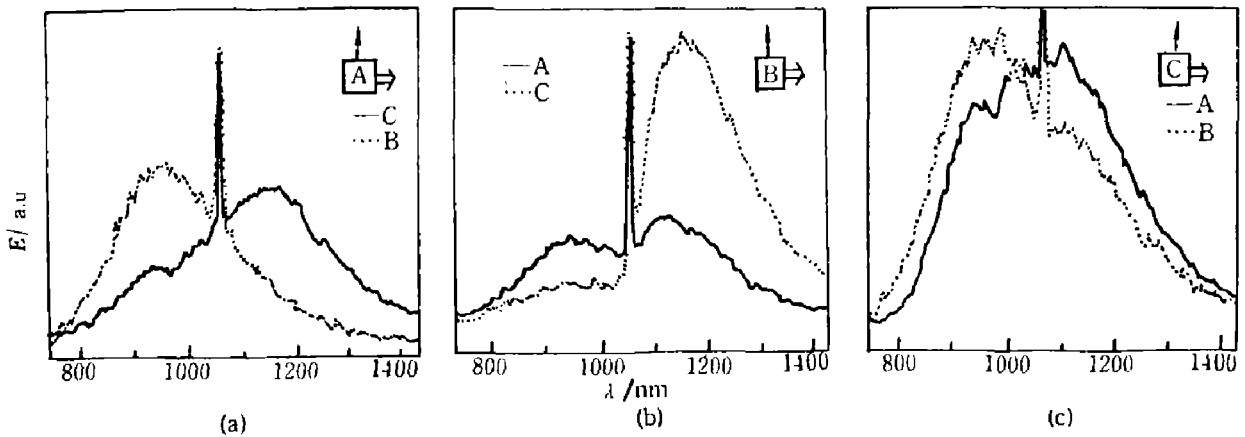


图 3 室温下 532 nm 激光诱导的 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体的红外谱

↑: 激光偏振方向; ⇒: 激光传播方向; □: 探针方向; A, B, C 为晶轴方向

Fig. 3 IR spectra of Cr:Mg₂SiO₄ at room temperature with the wavelength of the inducing laser being 532 nm

↑: the polarizing direction of laser; ⇒: the propagating direction of laser; □: the probe direction; A, B, C: the crystal axes

2.2 低温红外光致发光谱

图 4 是液氮温度下 1064 nm 激光诱导的光致发光谱, 沿三个晶轴方向的发光谱带相对强度的差别增大. 在室温时三者相差不大, 在液氮温度下三者相差近一个数量级.

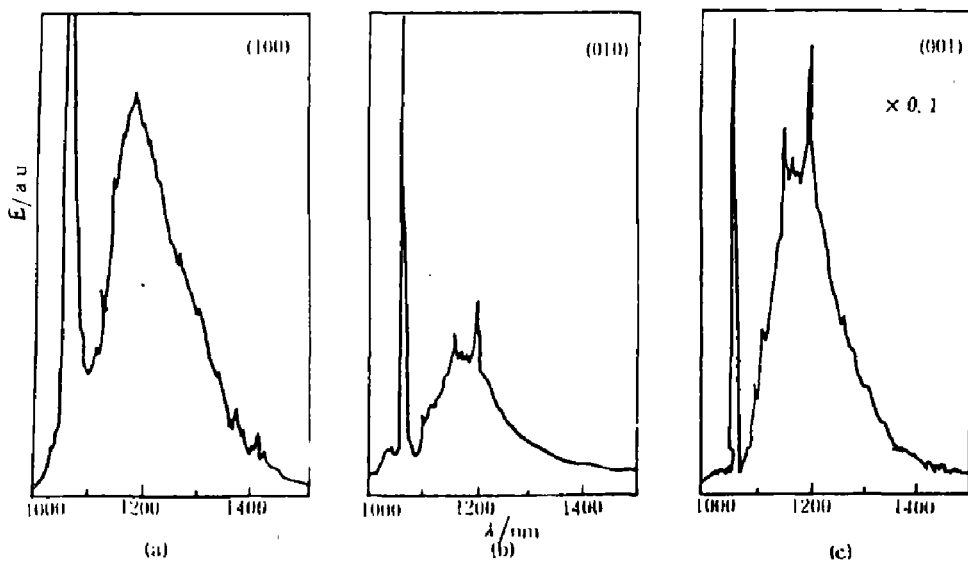


图 4 液氮温度下 1064 nm 激光诱导的 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体红外谱

Fig. 4 IR spectra of Cr:Mg₂SiO₄ at liquid-nitrogen temperature with the wavelength of the inducing laser being 1064 nm

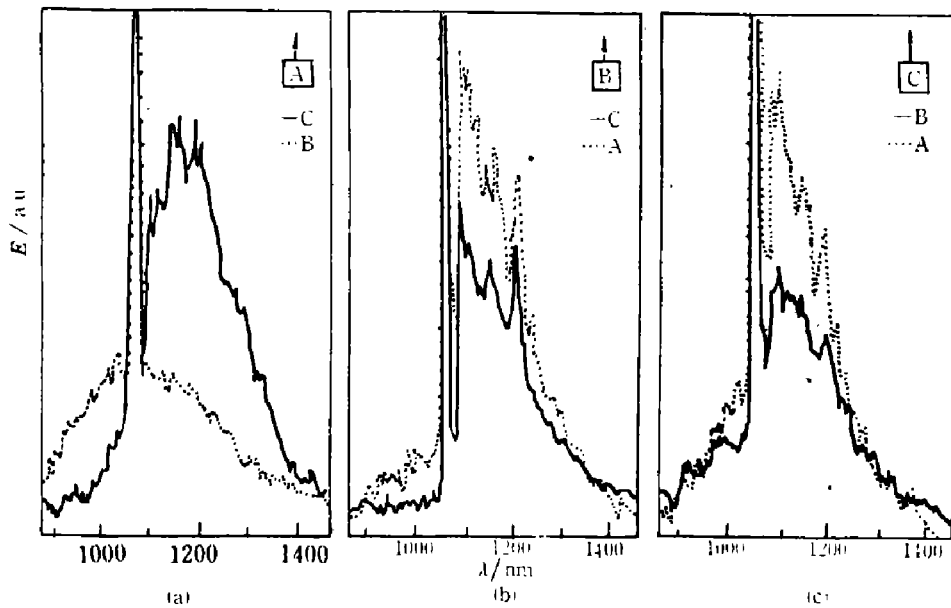


图5 液氮温度下532 nm激光诱导的Cr:Mg₂SiO₄晶体红外谱
 Fig. 5 IR spectra of Cr:Mg₂SiO₄ at liquid-nitrogen temperature with the wavelength of the inducing laser being 532 nm

图5是液氮温度下532 nm激光诱导的光致发光谱,图中指示的晶轴方向既是诱导光束的入射方向,又是光致发光的探测方向.比较图5和图3,我们发现,在室温条件下同时记录到的S带与L带,在液氮温度下,由于L带的光致发光强度比室温时几乎提高一个数量级,使S带几乎被淹没.在室温时表现为平滑丘状的L带,低温时呈现多个尖锐的发光峰,其中较为清晰可辨的峰值分别为:1087.8, 1102.7, 1118.5, 1130.7, 1148.8, 1163.4, 1176.1和1194.2 nm.与室温时的偏振特性类似,在液氮温度下光致发光强度和谱带精细结构也与诱导光的偏振方向有关.

比较图5与图4不难发现,两种激光波长同在液氮温度下得到的L带却不完全相同,532 nm激光诱导的L带中除包含有1064 nm激光诱导的L带的所有精细结构外,还包含有更多的精细结构线.

3 讨论

以往有关Cr:Mg₂SiO₄晶体的光致发光谱文献中没有注意到光致发光谱带的形状与强度和诱导光偏振方向相关的特性,也没有分辨曲线的双峰结构,因而不可能注意到光致发光谱应由两个谱带,即由1064 nm标识线两侧的S带和L带组成.我们在实验中首先注意到Cr:Mg₂SiO₄晶体光致发光谱这些与众不同的特性,还发现在液氮温度下的荧光谱中因L带的光致发光强度较室温时增加约一个数量级,而S带的强度没变几乎被淹没这个新的实验现象中.

Cr:Mg₂SiO₄晶体荧光谱呈现的这些特殊现象仅用晶体中Cr³⁺离子位于O²⁻六配位的模型来解释很困难.我们对络离子(CrO₆)⁹⁻的理论计算表明^[8],该络离子在450~1060 nm

范围中有丰富的能级群. 根据选择定则, 某些能级间的跃迁可产生光致发光谱中的 S 带, 但并不存在形成 L 带的跃迁. 若将 L 带当作电子-振动边带似乎也不够妥当.

我们认为 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体中同时存在 Cr³⁺和 Cr⁴⁺两种离子. Cr⁴⁺离子以一定的几率替换了 SiO₄ 晶体中的 Si⁴⁺, 位于 O²⁻四配位的四面体中心形成了 (CrO₄)⁴⁻络离子. 光致发光谱中的 S 带主要由 (CrO₆)⁹⁻络离子贡献, 而 L 带主要由 (CrO₄)⁴⁻络离子贡献. 我们对络离子 (CrO₄)⁴⁻的理论计算表明^[8], 该络离子在 1000~1200 nm 范围中有丰富的激发态能级群, 可以跃迁产生光致发光谱中的 L 带. 而且, 络离子 (CrO₄)⁴⁻的电子基态在高格位对称性(即 T_d 和 C_{3v})下是简并的, 在实际的晶格格位对称性(C_s群)下, 基态将分裂成两个能级. 同时, 在离基态不远处还有另一个简并能级, 当格位对称性降低时也发生类似的分裂而更靠近基态. 因此络离子 (CrO₄)⁴⁻的基态能级结构类似于一个能带. 在室温下因热激发使得基态能带中各子能级都有相当的粒子数密度. 温度的下降使该能带中能量较高的子能级上的粒子数密度大大减少, 都降至基态能级. 因激光诱导, 由基态跃迁到高激发态能级的粒子数就大大增加. 虽然基态能带中能量较高的子能级上的粒子数密度比基态能级上的粒子数密度少得多. 但在液氮温度下由激光诱导从基态跃迁到高激发态的粒子数总量比室温下就成倍地增加. 这就是在液氮温度下荧光谱中 L 带的荧光强度增加近一个数量级的原因. (CrO₆)⁹⁻络离子的基态不具备这种能带特征, 就没有这种增强效应. 所以光致发光谱中 S 带的强度在低温下无明显的增强.

由此看来, Cr:Mg₂SiO₄ 晶体中存在着 Cr³⁺和 Cr⁴⁺两种离子, 它们分别形成 (CrO₆)⁹⁻和 (CrO₄)⁴⁻两种络离子的假设是合理的. 激光诱导的红外光致发光谱由这两种络离子共同贡献, 理论计算证明这种假设是合理的.

参考文献

- 1 Petricevic V et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52**: 1040
- 2 潘佩聪等. *中国激光*, 1990, **17**: 365
- 3 Petricevic V et al. *Applied Optics*, 1988, **27**: 4162
- 4 Petricevic V et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**: 2500
- 5 林远齐等. *中国激光*, 1991, **18**: 127
- 6 Shand M L, Walling J C. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1982, **QE-18**: 1829
- 7 Struve B et al. *Appl. Phys.*, 1983, **B30**: 117
- 8 杨宝成. 华东师范大学博士论文, 1991

THE INFRARED FLUORESCENCE SPECTRA OF CRYSTAL Cr:Mg₂SiO₄*

Zhu Shengxiang¹⁾, Yang Baocheng²⁾, Lin Yuanqi²⁾, Pan Peicong³⁾,
Deng Peizhen³⁾, Ji Huamei⁴⁾, Chen Shiwei⁴⁾, Zhen Yishan²⁾

¹⁾Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

²⁾Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

*³⁾Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Shanghai 201800, China;*

*⁴⁾National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200082, China)*

7

Abstract: The laser induced infrared fluorescence spectra of the crystal Cr:Mg₂SiO₄ at room temperature and liquid-nitrogen temperature with the wavelength of inducing laser being 1064 and 532 nm, respectively, are reported. The characteristics of the infrared fluorescence spectra are described and analyzed. On the assumption which is verified by theoretical calculations that the complex ions (CrO₆)⁹⁻ and (CrO₄)⁴⁻ simultaneously exist in the crystal Cr:Mg₂SiO₄, the interpretation of infrared fluorescence spectra is discussed.

Key words: infrared fluorescence spectrum, crystal Cr:Mg₂SiO₄, complex ions.

* The project supported by the National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, and the Young Teacher Foundation of Shanghai Higher Education.