

## YGG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的激光诱导荧光光谱研究

文根旺 王麓雅

(湖南师大物理系)

刘颂豪

(华南师范大学)

季汉庭 叶丽丽 陈俊德

(中国科学院安徽光机所)

**提要:** 在 10 K → 300 K 温度范围内测量了 YGG:Cr<sup>3+</sup> 的激光诱导荧光光谱, 测出了有关荧光谱线的分裂量。并导出了 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 与 <sup>2</sup>T<sub>1</sub> 到 <sup>2</sup>E 的能级间距随温度的变化关系式。

## Study of laser induced fluorescence spectroscopy of YGG:Cr<sup>3+</sup> crystals

Wen Genwang, Wang Luya

(Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha)

Liu Songhao

(South China Normal University, Guangzhou)

Ji Hanting, Ye Lili, Chen Junde

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

**Abstract:** The fluorescence spectra of Cr<sup>3+</sup>:YGG crystals were studied at the temperatures ranging from 10K to 300K with laser induced fluorescence method. The splitting of relevant fluorescence lines were measured, and the temperature dependance of the energy spacing between <sup>2</sup>T<sub>1</sub>, and <sup>2</sup>E, and <sup>4</sup>T<sub>2</sub> and <sup>2</sup>E are derived.

### 一、引言

YGG:Cr<sup>3+</sup> 晶体作为一种室温下可调谐的终端声子激光材料受到人们的重视和研究<sup>[1, 2]</sup>。

为了解 YGG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的激光性能, 对它的光谱与发光性能的研究是十分必要的。Wood 等人<sup>[3]</sup>曾研究过 YGG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的吸收谱, 得出的光谱参数为  $D_q = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B$

收稿日期: 1986年2月6日。

修改稿收到日期: 1986年9月12日。

$-570\text{ cm}^{-1}$ ,  $C/B=5.95$ 。

Burns 等<sup>[4]</sup>曾在 677 nm 至 761 nm 范围内测量了用汞灯激发 YGG:Cr<sup>3+</sup> 晶体在 77 K 的荧光光谱, 他们认为荧光光谱纯粹由 R 线及其声子边带组成。struve<sup>[4]</sup>等人最近报道了 4 K 时的荧光光谱, 得到的光谱结构与文献<sup>[4]</sup>在 77 K 下测量的光谱相似。他们也认定荧光光谱是由 R 线及其声子边带所构成, 但没有考虑到  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁的作用。当晶体的温度升高时,  ${}^4T_2$  电子态的布居数增大,  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁对发射荧光的作用加强。在文献<sup>[1]</sup>中, struve 等人分析室温下的荧光光谱时就指出, 宽带荧光来源于  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  的跃迁, 这与分析低温荧光光谱结构得到的结论不相一致。究竟 YGG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的荧光光谱属于哪种机理, 在以上文献中尚有模糊的地方。为此, 我们在不同的温度下对荧光光谱进行了测量。我们发现, 宽带荧光随温度升高时逐渐加强并向长波方向移动, 低温与室温下的宽带荧光的机理应该一致, 属于  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁。

## 二、实验装置

实验用样品是由中国科学院安徽光机所用助熔剂法生长的 YGG:Cr<sup>3+</sup> 单晶, 含 Cr<sup>3+</sup> 离子浓度为 0.313 Wt%。实验测量 YGG:Cr<sup>3+</sup> 离子荧光光谱的装置如图 1 所示。采用倍频 Nd:YAG 532 nm 激光作为泵浦, 脉

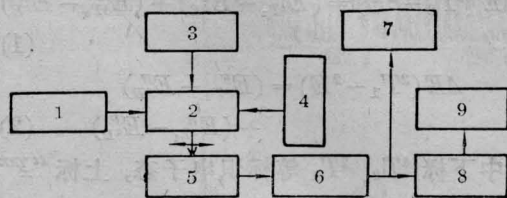


图 1 实验装置示意图

1—倍频 Nd:YAG 激光; 2—样品池; 3—制冷器; 4—控温仪; 5—WDS-3A 光栅单色仪; 6—光电倍增管; 7—示波器; 8—BOXCAR; 9—X-Y 记录仪

宽  $10\ \mu\text{s}$ , 重复率为 10 次/s。样品安置在制冷器的样品池里, 通过配套的控温仪调整加热电流来实现温度控制与调节(西德 Leybold-Heraeus 公司产 VARIOTEMP HRI 型两级制冷器), 样品的荧光信号经单色仪分光(天津产 WDS-3A 型光栅单色仪, 最小分辨波长间隔约为 0.3 nm), 由光电倍增管检测。在单色仪的入射狭缝前面安放了一块红玻璃滤光片和一块透镜, 以滤掉可能产生的杂散光的影响, 并使晶体样品成象在单色仪的入射狭缝上。从光电倍增管输出的信号分为两路, 一路接示波器监视, 另一路由 BOXCAR 平均器接收处理。BOXCAR 的采样门宽为 50 ns, 门延时时间为 20 ns, 使信号取样点位于荧光峰上。实验过程中, 用步进电机驱动单色仪缓慢旋转, 并用 X-Y 记录仪记录荧光光谱。

## 三、实验结果及分析

利用控温仪调节加热电流, 将样品温度在 10~300 K 范围内进行调节。用 532 nm 激光激发, 能观察到  ${}^4T_2$ 、 ${}^2T_1$  与  ${}^2E$  到基态  ${}^4A_2$  跃迁的荧光。图 2 是我们测得在几种温

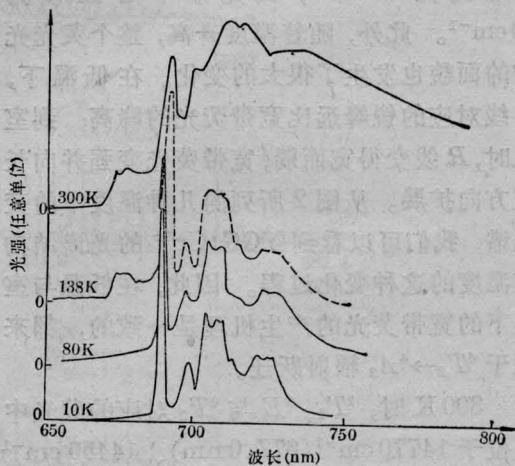


图 2 几种温度下的 YGG:Cr<sup>3+</sup> 荧光光谱, 激发波长为 532 nm, 样品中 Cr<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为 0.313 Wt%

度条件下的荧光光谱图。温度低于 80 K 时, 在  $R$  线短波一边没有观察到光谱尖峰, 即温度低于 80 K 时, 荧光谱中不出现  $R$  线的反斯托克斯线与  ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁所对应的谱线 ( $T$  线)。当温度升高时,  $T$  线慢慢加强。在 138 K 时,  ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$  的荧光峰位于  $14861 \text{ cm}^{-1}$  (672.9 nm)、 $14827 \text{ cm}^{-1}$  (674.4 nm) 和  $14792 \text{ cm}^{-1}$  (676.0 nm), 总分裂值约为  $69 \text{ cm}^{-1}$ , 对应于它们的 Stokes 线与它们的距离为  $135 \text{ cm}^{-1}$ , 说明  ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁伴随声子的能量为  $135 \text{ cm}^{-1}$ 。两条  $R$  线的分裂值为  $27 \text{ cm}^{-1}$ , 在 10 K 时位于  $14545$  与  $14518 \text{ cm}^{-1}$  处 (688.2 nm 处),  $R$  线的第一级 Stokes 线位于  $14269$  和  $14242 \text{ cm}^{-1}$  处。在图 2 中宽带荧光长波一边还能观察到  $R$  线的三级 Stokes 线, 位于  $14308$  和  $14011 \text{ cm}^{-1}$  处 (713.7 nm)。因此,  ${}^2E$  态到  ${}^4A_2$  跃迁过程伴随的声模频率为  $176 \text{ cm}^{-1}$ 。  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁的荧光分裂成三个子峰, 位于  $14239$ 、 $14178$  和  $14138 \text{ cm}^{-1}$ , 总的分裂值约为  $100 \text{ cm}^{-1}$ 。它们的 Stokes 线位于它们长波的一边相距  $330 \text{ cm}^{-1}$  处, 说明伴随声模能量为  $330 \text{ cm}^{-1}$ 。

当温度升高时, 谱峰的中心位置一般都向长波方向移动, 从 10 K 到 300 K,  $R$  线的红移约为  $23 \text{ cm}^{-1}$ , 而宽带中心红移为  $90 \text{ cm}^{-1}$ 。此外, 随着温度升高, 整个荧光光谱的面貌也发生了很大的变化。在低温下,  $R$  线对应的锐峰远比宽带荧光的峰高; 到室温时,  $R$  线变得宽而弱, 宽带荧光变强并向长波方向扩展。从图 2 所列的几种温度下的荧光光谱, 我们可以看到 YGG:Cr<sup>3+</sup> 的光谱结构随温度的这种变化过程。因此, 在低温与室温下的宽带荧光的产生机理是一致的, 都来源于  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  辐射跃迁。

300 K 时,  ${}^2T_1$ 、 ${}^2E$  与  ${}^4T_2$  对应的荧光中心位于  $14770 \text{ cm}^{-1}$  (677.0 nm)、 $14450 \text{ cm}^{-1}$  (692.0 nm) 及  $14095$  (709.4 nm), 与同样温度下该样品的吸收峰相比较, 可得出各荧光峰相对于吸收谱中心红移为  $110 \text{ cm}^{-1}$ 、

$18 \text{ cm}^{-1}$  与  $2166 \text{ cm}^{-1}$ 。简单考虑线性的电声相互作用时, 电子激发仅引起晶格平衡位形变化, 而不改变所耦合声模的频率。电子跃迁的初末态对于所耦合的声模的晶格弛豫能相等, 也即等于谱线的红移能量的一半<sup>[5]</sup>。因此, 我们可以求出  ${}^2T_1$ 、 ${}^2E$  与  ${}^4T_2$  态的晶格弛豫能分别为  $55 \text{ cm}^{-1}$ 、 $9 \text{ cm}^{-1}$  与  $1083 \text{ cm}^{-1}$ , 黄昆因子分别为 0.50、0.0512 与 3.28。

用 532 nm 的激光泵浦晶体, 牵涉到 Cr<sup>3+</sup> 离子的晶场能级有  ${}^4A_2$ 、 ${}^4T_2$ 、 ${}^2T_1$  与  ${}^2E$ 。从吸收光谱得到发光能级高低的顺序是  ${}^4T_2$ 、 ${}^2T_1$ 、 ${}^2E$  至  ${}^4A_2$  基态。从荧光谱得到的高低顺序应为  ${}^2T_1$ 、 ${}^2E$  与  ${}^4T_2$ 。因此, 综合解释吸收与荧光光谱的位形坐标应如图 3(a) 的形式。图 3(b) 的能级图标识的是各电子态的振动基态的位置。

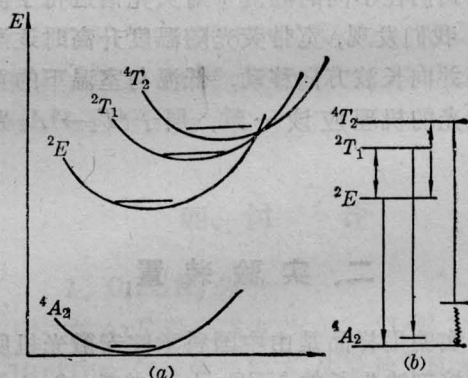


图 3

(a) 单位形坐标模型图 (b) 发光过程的能级图

从位形坐标图上可以求出能级间距  $\Delta E({}^4T_2 - {}^2E) = (E_{T_2}^F - E_{E}^F) + (E_{T_2}^R - E_{E}^R)$  (1)

$$\Delta E({}^2T_1 - {}^2E) = (E_{T_1}^F - E_{E}^F) + (E_{T_1}^R - E_{E}^R) \quad (2)$$

式中下标  ${}^4T_2$ 、 ${}^2T_1$  等标识电子态, 上标 “F” 表示从荧光谱中测量的值, “R” 表示该电子态的晶格弛豫能。按 (1)、(2) 两式我们得到的测量结果如表 1 所示。

从表 1 给出的数据可见, 各电子激发态之间的能量间距是随温度变化的参量,

表 1. 不同温度下电子能级的距离

能量 (cm <sup>-1</sup> ) 能级	温度 (K)					
	27	79	138	173	225	300
<sup>2</sup> T <sub>1</sub> - <sup>2</sup> E	/	/	396	335	312	258
<sup>4</sup> T <sub>2</sub> - <sup>2</sup> E	730	787	793	696	687	663

McClure<sup>[6]</sup>曾指出这是由于晶格热膨胀引起中心离子与周围配位体离子之间间距增加,使发光中心受到的晶体场强度随温度变化而引起的。从表 1 数据随温度的变化关系可以看出, <sup>2</sup>T<sub>1</sub>→<sup>2</sup>E 的间距随温度上升而单调下降,可用简单的线性关系来拟合,用最小的二乘方法拟合得:

$$\Delta(^2T_1 - ^2E) = 489.76 - 1.1318 \cdot KT [\text{cm}^{-1}] \quad (3)$$

<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 与 <sup>2</sup>E 两能级之间的间距随温度变化时有一转折,因而具有二次曲线的形式,最小二

(上接第 475 页)

超过这个值,就出现弛豫振荡。对于泵浦光斑的变化,可以归结到泵浦功率密度,因此也应显示出同样的变化趋势。这些结果与以前的计算结果<sup>[1]</sup>不同。分析 Yao<sup>[1]</sup>与我们的计算结果,在初始条件中有一个很大的差别就是我们的 T<sub>1</sub>/t<sub>0</sub> 值很大(几千~几万),而 Yao 计算中的 T<sub>1</sub>/t<sub>0</sub> 值只有 5~10。如图 8,当 T<sub>1</sub>/t<sub>0</sub> 的值较小时,随着泵浦能量增加,出激光点的时间渐渐向高斯脉冲的中心靠近,于是

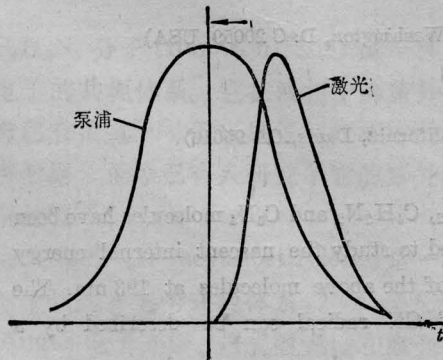


图 8 泵浦脉冲与激光脉冲的相对位置

乘方法拟合得:

$$\Delta(^4T_2 - ^2E) = 745.78 + 0.334594T - 0.002207T^2 \quad (4)$$

温度为 70 K 时, (4) 式给出 <sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>2</sup>E 之间间距最大。以后随温度上升,间距变小,在室温 (300 K) 时,由 (4) 式给出的间距为 647.5 cm<sup>-1</sup>,与 Huber<sup>[9]</sup>等人报道的室温下能级间距的测量结果 650 cm<sup>-1</sup> 很接近。

### 参 考 文 献

- [1] B. Struve, *et al.*; *Appl. Phys.*, 1983, **B30**, 117.
- [2] B. Struve, *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**, No. 1, 45.
- [3] D. L. Wood, *et al.*; *J. Chem. Phys.*; 1963, **39**, No. 4, 890.
- [4] G. Burns, *et al.*; *Phys. Rev.*, 1965, **139**, No. 5A, 1687.
- [5] 黄昆;《物理学进展》,1981, **1**, No. 1, 31.
- [6] D. S. McClure; *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2757.
- [7] B. Struve, G. Huber; *Appl. Phys.*, 1985, **B36** 195.

输出脉宽减小;继续增加泵浦,出激光点将超过高斯脉冲的中心点,于是,输出脉宽又增加。从而,泵浦功率密度对于输出脉宽有一最佳值。而对于 T/t<sub>0</sub> 值很大的情形,输出脉冲的宽度将比泵浦脉宽窄得多,出激光点还没靠近高斯波形的中心,就已开始出现多脉冲。于是不可能出现随着泵浦增大,脉宽增大的情形。只能是泵浦增大到将近出现多脉冲,但还没出现的时候,输出的单脉冲最窄。对于我们的实验曲线所显示的随泵浦增加,脉宽又增大的情况,事实上是脉宽变化过了最低点以后,已出现了多脉冲,只不过示波器不能分辨罢了。在数字计算中,考虑示波器响应以后,可得一个定性的类似变化趋势。

### 参 考 文 献

- [1] J. Q. Yao; *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**, 136.
- [2] D. Roess; *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**, 2004.
- [3] G. W. Scott *et al.*; "Advances in Laser Spectroscopy I", 1977, **113**, 25.
- [4] C. Lin *et al.*; *Appl. Phys. Lett.* 1975, **26**, 389.