

$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 的吸收和辐射寿命与温度的关系

陈书潮

H-J. Weber

(厦门大学物理系)

(西德多特蒙德大学)

提要: 报道了在 10~300K 温度范围内, $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 单晶中掺杂 Cr^{3+} 的吸收谱、振子强度以及 R 线的辐射寿命与温度关系; 用激发态粒子数遵从玻尔兹曼热平衡分布的理论模型解释了 R 线辐射寿命与温度关系的测量结果; 提出了在复杂晶体中确定 Cr^{3+} 占位的新方法。

Temperature dependence of absorption and radiative lifetime of Cr^{3+} doped $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ crystals

Chen Shuchao

H-J. Weber

(Xiaman University, Xiaman) (Dortmund University, West Germany)

Abstract: Absorption spectra, oscillator strength, radiative lifetime of R-line in $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ were investigated in the temperature range of 10K and 300K. The measured temperature dependence of R-line was explained by a theoretical model which supposed that the population in excited states abode by Boltzmann distribution. A new method for determining positions of Cr^{3+} in complex crystals has been developed.

一、引言

在大部分晶体中掺杂的三价铬离子 Cr^{3+} 占据八面体对称晶格位置或具有低对称畸变的八面体对称位置, 即使掺杂在非晶体玻璃中的 Cr^{3+} 也往往假定它们占有上述的对称位置^[1,2]。 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 的单晶中包含有 4 个不同对称单元, 例如 GeO_6 的八面体、 GeO_4 的 4 角对称结构等。因此, 掺杂在其中的 Cr^{3+} 会受到较复杂的晶场作用。它可能用来观测在简单结构尚观察不到的光学特性。

对自发辐射寿命的研究是研究弛豫机构

的重要手段。红宝石中 Cr^{3+} 的 R 线的自发辐射寿命在常温下长达数毫秒以上, 而在祖母绿和其他许多材料中, Cr^{3+} 的 R 线常温下的自发辐射寿命却短到纳秒(ns)数量级, 而且往往与温度有密切关系。为了探讨上述问题, 我们研究了 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 中 Cr^{3+} 的 R 线自发辐射寿命与温度关系以及吸收等其他光学性质。

二、实验方法和装置

$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 单晶是用 Czochralski 方

收稿日期: 1987年4月27日。

法制备的, Cr^{3+} 掺杂是以 Cr_2O_3 加入其熔体中的。实验样品是两面光学抛光的平板, 厚度为 0.3 至 5 mm, 直径 5 至 10 mm。晶体的 Cr^{3+} 浓度与熔体的 Cr^{3+} 浓度比是 0.94。以下采用的浓度是按 Cr^{3+} 与 Ge^{4+} 的克分子比。在我们的实验中, 最高浓度是 0.5%。

吸收谱是用一台 Cary 17 分光光度计在 10~300K 温度间隔内测得的; 激发谱是用一台准分子激光泵浦染料激光器作为样品的泵浦光源, 其脉宽为 10 ns, 脉冲功率最大可达 20 MW/cm², 半功率可调范围为 580~600 nm。自发辐射寿命的测量是用一台瞬时记录仪记录的, 其最大分辨率为 10 ns。

三、实验结果和分析

3.1 吸收谱和振子强度

图 1 是 0.023% 浓度的 Cr^{3+} 和入射光偏振方向平行 c 轴的吸收谱, 与红宝石中的 Cr^{3+} 的吸收谱线相比, 其谱线大大被展宽了, 特别在较大的 Cr^{3+} 浓度时更是如此。在所有的样品中, 我们都记录到两个宽的吸收带, 称之为 U 带和 Y 带, 且 Y 带是最强的吸收带。由于这两个带的强烈重叠, 我们用如下方法来分析这些线的特征。首先假定吸收系数 $\alpha(\omega)$ 具有 Urbach 尾巴和考虑带隙吸收的影响, Y 带和 U 带均具有高斯型吸收, 以强吸收带 Y 对弱带 U 的影响加以修正。由此算出的部分振子强度列于表 1。它们具有如下几个主要特点:

- ① 在 10~300K 温度范围内, 吸收中心频率 ν_0 及振子强度 f 变化不大;
- ② U 带的幅值并不随 Cr^{3+} 浓度呈线性增加;
- ③ Y 带和 U 带的带宽随温度降低略有缩小, 但变化并不显著, Y 带在高 Cr^{3+} 浓度时变化较大。

此外, 我们还观察到了几条锐线, 如图

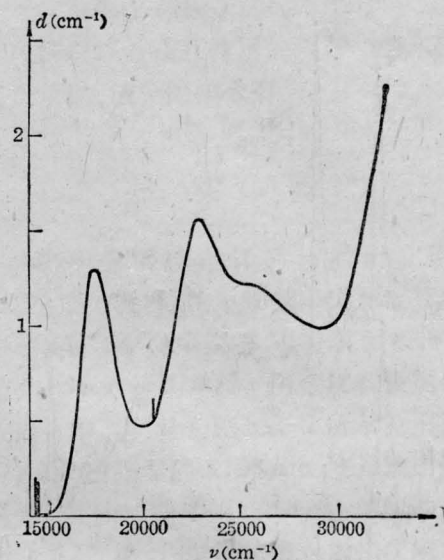


图 1 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 的吸收谱
 Cr^{3+} 浓度 0.023%, $E_{ex} \parallel c$

2 所示。根据配位场理论^[3]及 Cr^{3+} 在其他晶体的吸收和辐射特性, 我们标定各吸收线和吸收带分别为: 三条锐线分别为: R 线 [${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E_g$], R' 线 [${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1$], 以及 B 线 [${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_2$], 而 Y 带为 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$, U 带为 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ 。从这些线的位置, 我们按 Perumareddi 的方法^[3]算出了配位场参数 D_q 、 B 和 C 值列于表 2, 同时列出其他晶体的 D_q 、 B 、 C 值加以比较。可以看出, 它们和其他晶体相比, 没有本质上的区别。因此, 我们可以认为, 在 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 中的 Cr^{3+} 的 $3d$ 电子具有与其他晶体中相类似的性质, 简单晶场理论基本上仍可适用。

三条锐线与温度依赖关系不同, R 线和 R' 线从 10~300K 都可观察到, 而 B 线的振子强度则随温度升高而迅速降低, 到 200K 时, B 线几乎消失, 并且从 10~200K, 其中心频率向低能边移动了 11 cm⁻¹。 R' 线的中心频率随温度有很微小的位移, 但 R 线频率始终保持不变。

3.2 R 线的辐射谱

用波长为 586 nm 激光激发后, 我们记录了自发辐射谱, 其中最主要的辐射是波长

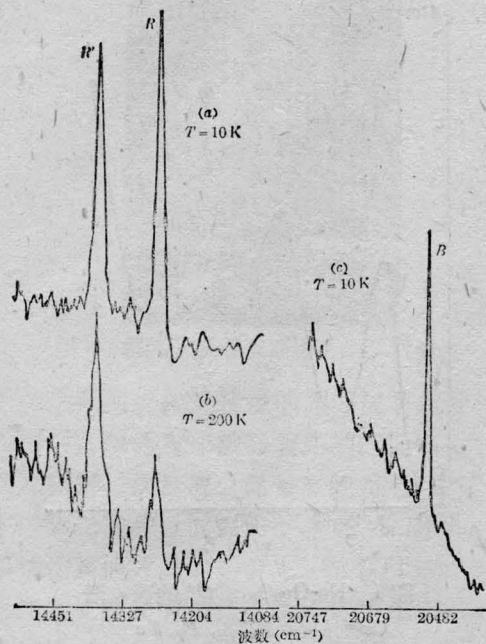


图2 R线、R'线和B线

表1 Cr³⁺的浓度不同时, U带和Y带的
振子强度与带宽

1 浓度(r)	U带		Y带	
2 偏振(ε)				
3 温度(s)				
1 0.23×10^{-5}	$\Delta\nu$	f	$\Delta\nu$	f
2 $e \perp c$	[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]	
3 293K	1700	13×10^{-4}	3400	4.8×10^{-3}
10K	1900	21×10^{-4}	3400	5.5×10^{-3}
1 5.15×10^{-8}				
2 $e \perp c$				
3 293K	1400	1.0×10^{-4}	4800	6.9×10^{-3}
10K	1400	2.2×10^{-4}	3700	6.0×10^{-3}

表2 Na₄Ge₉O₂₀:Cr³⁺的配位场参数
与其他晶体比较

晶体	D_q [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	C [cm ⁻¹]	R [nm]
红宝石	1800	640	3300	0.190
Y-Ga-Garnet	1650	570	3400	0.193
祖母绿	1630	780	2960	0.194
Na ₄ Ge ₉ O ₂₀ :Cr ³⁺	1710	549	3400	α)0.191
	1460	750	2750	β)0.254

为701.5 nm, 线宽 $\delta < 0.12$ nm 的强锐线。在10~300K温度范围内其中心波长保持

表3 在不同晶体中 Cr³⁺的R线波长

晶体	波长(nm)
红宝石 ^[4]	693.5
绿宝石 ^[5]	632.2
刚玉 ^[6]	689.7
MgO ^[7]	698.5
Na ₄ Ge ₉ O ₂₀ :Cr ³⁺	701.5

表4 自发辐射强度与入射光偏振方向关系

	$E_{em} \parallel c$	$E_{em} \perp c$
$E_{ex} \parallel c$	1.0	1.4
$E_{ex} \perp c$	2.8	4.4

E_{em} : 辐射光的偏振方向

E_{ex} : 入射光的偏振方向

不变。此线就是R线, 即 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_2(F)$ 的跃迁。和其他晶体中Cr³⁺的R线相比, Na₄Ge₉O₂₀:Cr³⁺的R线移向低能边(见表3)。这是由于母晶中没有对应的3价阳离子可被Cr³⁺取代之故。应当指出,R线的辐射频率与吸收频率之间存在的微小差别是首次记录到的。说明在这种复杂晶场的作用下, 2E_g 能级在SOC图中已从通常的对称位置变成轻微的非对称了。

在R线的低能边, 我们也记录到了一系列的辐射线, 它是属于R线的振动边带。

辐射线除了其强度与温度有关外, 还与入射光的偏振方向有关。各辐射线的频率位置与Cr³⁺的浓度及偏振方向无关。表4给出了辐射强度与入射光偏振方向的关系。当入射光偏振方向垂直c轴时, 其辐射光强是平行c轴的4.4倍, 这一点与吸收谱的偏振依赖关系一致。

3.3 R线的自发辐射寿命

为了弄清Na₄Ge₉O₂₀:Cr³⁺的R线在室温下变小到纳秒(ns)数量级之因, 我们仔细地研究了辐射寿命与温度的关系。发现不同浓度的Cr³⁺掺杂样品都具有相同的温度依赖关系。这个结果与红宝石情况有些不同。图3是用激发态粒子布居数服从玻尔兹曼分布的简单模型给出的理论结果。

3.4 理论模型

除了振动边带以外,在 R 线附近没有发现其他辐射,因此我们用如图 4 的能级模型来拟合实验结果。图中的 E_0 是基态, E_1 及 E_2 是激发态,而且它们靠得很近,即

$$\Delta E_{21} = (E_2 - E_1) \ll 1,$$

并随时处于热平衡,其粒子布居数服从玻尔兹曼分布。 $E_1 \rightarrow E_0$ 的跃迁是有辐射的,而 $E_2 \rightarrow E_0$, E_m 跃迁是无辐射的,它们的本征激发寿命分别为 τ_{10} 及 τ_{2m0} , E_m 可以是一组能级系列。

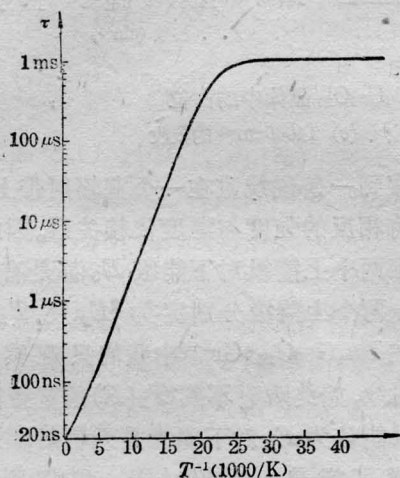


图 3 R 线的辐射寿命与温度关系 ($\ln \tau$ vs T^{-1})

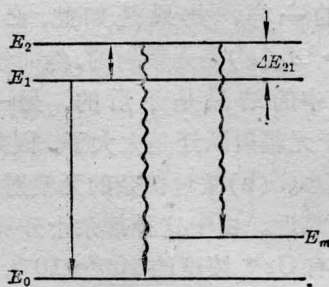


图 4 能级模型

若以 N_1 及 N_2 分别表示 E_1 及 E_2 上的布居数, N 表示 E_1 及 E_2 上布居数的总和,则有:

$$\begin{cases} N_2 = N_1 e^{-\Delta E_{21}/kT} \\ N = N_1 + N_2 \end{cases} \quad (1)$$

式中 k 是玻尔兹曼常数。由于 E_1 及 E_2 的

粒子数通过热平衡过程互相补充,因此不可能单独测量 N_1 或 N_2 的衰减速率,或者说,不可能单独测 τ_{10} 或 τ_{2m0} 。实际上测量到的是 N 的衰减速率,或者说观察到的只是 E_1 及 E_2 组成的上能级系统的总等效寿命 τ 。 N 的速率方程为:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\frac{N}{\tau} = -\frac{N_1}{\tau_{10}} - \frac{N_2}{\tau_{2m0}} \\ &= -N_1 \left(\frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{2m0}} e^{-\Delta E_{21}/kT} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

由(1)得:

$$N = N_1 (1 + e^{-\Delta E_{21}/kT}) \quad (3)$$

把(3)代入(2)得:

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{2m0}} e^{-\Delta E_{21}/kT} \right) (1 + e^{-\Delta E_{21}/kT})^{-1} \quad (4)$$

由于有辐射跃迁只有 $E_1 \rightarrow E_0$, 因此我们测到的辐射频只能是 $\omega = (E_1 - E_0)/\hbar$ 。若 $\Delta E_{21} \gg kT$, 则(4)式可简化为:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{2m0}} e^{-\Delta E_{21}/kT} \quad (5)$$

由于 $\tau_{10} \gg \tau_{2m0}$, 因此,在一定温度范围内,仍可使 $\tau_{2m0} e^{\Delta E_{21}/kT} \ll \tau_{10}$, 这时(5)又可简化为:

$$\Delta E_{21} = kT \ln(\tau/\tau_{2m0}) \quad (6)$$

就是说, $\ln \tau$ 与 $1/T$ 在一定温度范围内基本上呈线性关系。由(4)可看到:当 $T \rightarrow \infty$ 时, $\tau \rightarrow 2\tau_{2m0}$, 而当 $T \rightarrow 0$ 时, $\tau \rightarrow \tau_{10}$ 。由这些结果再加上(6)式,我们很容易从实验上决定 ΔE_{21} 、 τ_{10} 及 τ_{2m0} 。当然,由于实验温度总是在有限区间,当 ΔE_{21} 、 τ_{10} 及 τ_{2m0} 初步确定后,尚需用(4)式对实验结果进行拟合,进一步更精确地确定 ΔE_{21} 、 τ_{10} 及 τ_{2m0} 。图 4 的实线就是用(4)式对实验点的最佳拟合,并得到 $\Delta E_{21} = 46 \text{ meV}$, $\tau_{10} = 1 \text{ ms}$ 以及 $\tau_{2m0} = 10 \text{ ns}$ 。这个结果说明理论模型与实验结果很符合。

3.5 用 Dq 值确定 Cr^{3+} 的占位

在所有我们列出的晶体中, Cr^{3+} 最近邻都是 O^{2-} 离子,差别只在于 Cr^{3+} 与 O^{2-} 之间的距离 R 。从配位场理论知道, $Dq \propto R^{-5}$, 在

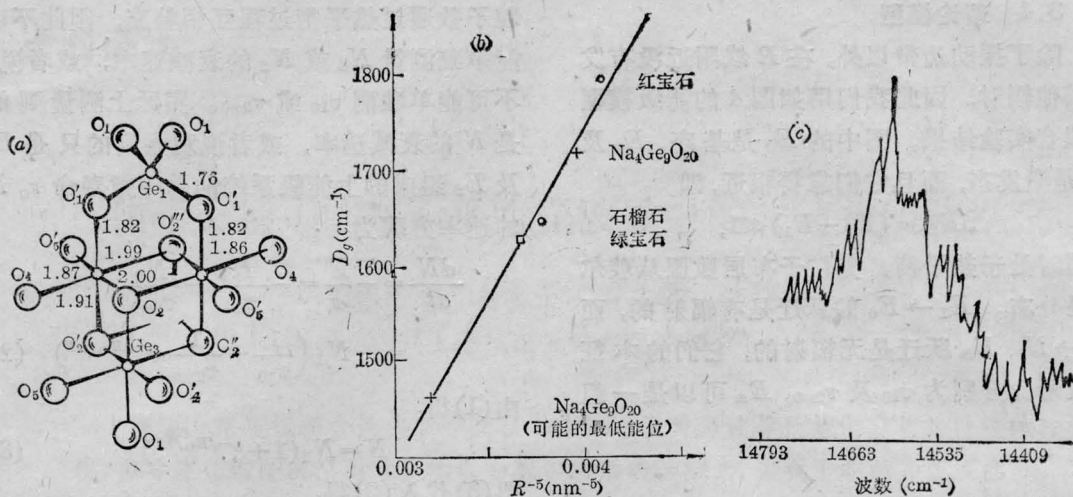


图5 利用 $D_q \propto R^{-5}$ 关系确定 Cr^{3+} 在 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 晶体中的占位
 (a) $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 晶体的结构; (b) D_q vs R^{-5} 图; (c) 14600cm^{-1} 的吸收

我们的晶体中, Cr^{3+} 存在着几种占位的可能性。为了确定它的占位, 我们把已知 D_q 及 R 的几种材料做 $D_q \propto R^{-5}$ 的直线关系图, 然后再把我们测到的 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 的 D_q 值标入图, 并作平行于 R^{-5} 轴的直线使之与 $D_q \propto R^{-5}$ 直线相交, 最后在交点附近找出与结构相符的 R 值, 就得到 Cr^{3+} 的占位。得到的结果是: 在 Cr^{3+} 浓度较低时, Cr^{3+} 只占据原子间距为 0.191nm 的 Ge^{4+} 的八面体对称位置。在 Cr^{3+} 浓度较高时, 有少部分的 Cr^{3+} 占据着最近邻为 O^{2-} , 原子间距为 0.254nm 的八面体对称位置。这时我们在 14600cm^{-1} 附近记录到了一个微弱吸收, 它对应 D_q 值为 1460cm^{-1} 。这是在这种晶体中可能占位的最低 D_q 值。如图 5 所示。

四、讨 论

根据量子选择定则, Cr^{3+} 中各能级间都是电偶矩禁止跃迁的, 但从我们测到的振子强度远大于磁偶矩和电四极矩的辐射跃迁表明, 存在着偶极胁迫跃迁。

Kisliuk 等^[7] 在祖母绿的自发辐射寿命的观测中, 也观察到类似的温度依赖关系。他

们观察到一条锐线重在一个宽辐射带上, 两者具有相反的强度与温度依赖关系。因此, 他们假定两个上能级对下能级 E_0 都是有辐射跃迁, 两个上能级分别定为 2E_g 及 ${}^4T_2(F)$ 。可是在 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 中我们只观察到一条辐射线, 始终观察不到 ${}^4T_2(F)$ 的宽带辐射。所以只能认为 E_2 对下能级是无辐射跃迁, 这个能级可能是: (a) ${}^4T_2(F)$, 我们测到的 $\Delta E_{21} = 46\text{meV}$ 正好也与 Kisliuk 在祖母绿中得到的一样。如果是如此, 必须假定 ${}^4T_2(F) \rightarrow {}^4A_2(F)$ 是无辐射的, 然而这和其他许多母晶中的结果是矛盾的, 另一方面, 10ns 对于无辐射跃迁是太大了, 因此, 这种可能性极小。(b) 微量掺杂的无辐射跃迁能级与 2E_g 靠近。由于这种掺杂十分微量, 比如说, 只有 Cr^{3+} 浓度的 $10^{-3} \sim 10^{-5}$, 那么根据我们上面得到的 10ns 寿命, 可以推断其真实的无辐射跃迁寿命应为 $10 \sim 0.1\text{ps}$ 。若是更微量的掺杂, 其寿命就更短了。这样的寿命对无辐射跃迁从数量级上来看, 更为合适。所以我们认为掺杂的可能性更大些。可是目前还没有有力的实验说明是何种微量掺杂及何能级与 2E_g 靠近。

U 带和 Y 带的展宽与 ${}^4A_2(F)$ 附近的声

子过程有关。它们的中心频率基本不随温度变化,说明了 $^4A_2(F)$ 附近各声能级上的布居数分布函数不会随温度变化,他们的对称分布中心不会被温度变化所破坏。线宽随温度变化与吸收过程中的声子过程有关。在高 Cr^{3+} 浓度时 Y 带带宽随温度变化特别显著,并使在低温下振子强度反而略有缩小,可能是具有较高能量的声子过程随温下降而迅速消失之因。造成它们消失的原因目前还不清楚。 U 带的振子强度与 Cr^{3+} 浓度不成比例变化,在低浓度时振子强度反而比高浓度时还强。这可能是由于在较高浓度时, Cr^{3+} 又

占据了其他对称的占位,形成更为复杂的晶场,由于 U 带是较弱带,受其影响要比 Y 带强得多。

参 考 文 献

- 1 Andrews L J et al. *J. Chem.*, 1981; **74**(10): 5526
- 2 Brawer S A, White W B. *J. Chem. Phys.*, 1977; **67**(5): 2043
- 3 Perumareddi J R. *Coordin. Chem. Rev.*, 1969; **4**: 73
- 4 Imdusch G F. *Phys. Rev.*, 1967; **153**: 326
- 5 Fonger W H, Struck C W. *Phys. Rev. B*, 1975; **11**: 3251
- 6 Morita M, Murata K. *J. Phys. Japan.*, 1975; **38**: 1048
- 7 Kisliuk P, Moore C A. *Phys. Rev.* 1967; **60**(2): 307:

(上接第 636 页)

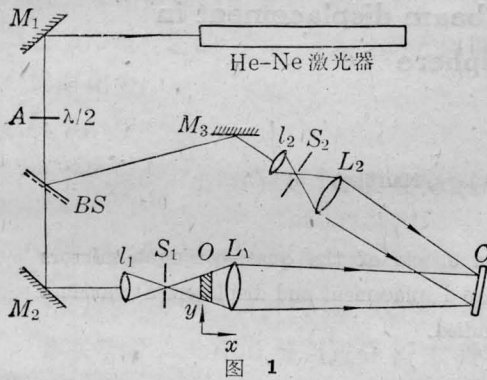


图 1

60mW He-Ne 激光器, M_1 、 M_2 、 M_3 是全反镜, A 是半波片, 其作用是使激光束的偏振方向在晶体入射面内, 以便得到较高的衍射效率, BS 是分束器, L_1 、 L_2 是透镜, l_1 是扩束镜, S_1 是光阑, l_2 、 S_2 是针孔滤波器, O 是试件, C 是 $Fe:LiNbO_3$ (记录介质)。实验中采用了两个试件, 其一是有机玻璃作成的圆环, 另一是环氧树脂作成的圆盘, 在 x 、 y 平面内加应力。

4. 实验结果

(1) 图 2(a) 是圆环全息图的再现像, (b) 是对圆

环加载后二次曝光的干涉图。

(2) 图 3 中的 (a)、(b)、(c) 是圆盘在不同载荷下的全息干涉图。

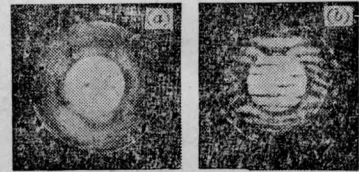


图 2



图 3

参 考 文 献

- 1 H. M 史密斯. 全息记录材料, 科学出版社, (中译本), 1984 年; 129
- 2 Huiguard J P et al. *Appl. Opt.*, 1977; **16**(11): 2796
- 3 Huiguard J P, Herriau J F. *Appl. Opt.* 1977; **16**(7): 1087