

BeO·3Al₂O₃:Cr³⁺(BHA)晶体的能级和光谱特性*

胡志伟 马笑山 吴光照 潘佩聪

(中国科学院上海光机所)

Energy levels and spectroscopic characteristics of BHA:Cr³⁺ crystals

Hu Zhiwei Ma Xiaoshan, Wu Guangzhao, Pan Peicong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: A new crystal BeO:3Al₂O₃:Cr³⁺, grown by Czochralski method is reported. Absorption spectrum and fluorescence spectrum at room temperatures were measured. Three nm. sharp lines of fluorescence spectrum are at 695, 692.5, and 691 nm. ⁴T₂ emission is from 700 to 900 nm. The crystal-field levels were calculated according to static electronic field model. The parameters such as crystal field strength D_q, Racah parameter B and C and ΔE were calculated to be 1663, 643, 3180 and 589 cm⁻¹ respectively.

一、引言

Cr³⁺离子激活的中等晶场材料的探索是终端声子激光基质研究的一个主要方面。Keryon^[1]等对这类材料发光性质同晶体配位场之间的关系作了系统的讨论,指出中场或低场材料可产生宽带发射。

根据 Kenyon 提出的原则及终端声子运转机理,我们选取了具有开蔽结构的晶体 BeO·3Al₂O₃(BHA)(正交晶系,空间群 *pcas*₁, $a=0.953436 \pm 0.000258$ nm, $b=1.378944 \pm 0.00045$ nm, $c=0.890557 \pm 0.000238$ nm)作为研究对象。

二、生长及光谱

按 BeO-Al₂O₃系统的相图^[2], BHA 熔点在 1910°C,比 BeAl₂O₄略为高一些。我们采用提拉法,生长出 BHA 单晶,其 Cr³⁺含量为 0.1at%。

在室温下,使用 Lambda-9 分光光度计测得了 BHA:Cr³⁺的透过率谱(图1)。该谱主要由两个宽吸收峰组成,峰值位置波长 601.3nm 和 410.6nm 分别对应于 ⁴A₂→⁴T₂和 ⁴A₂→⁴T₁的吸收跃迁。还有两条锐吸收线,分别位于 699.0nm、690.0nm,其中 690.0nm 对应着 ⁴A₂→²E 的吸收跃迁。699.0nm 的来源还需进一步确定。

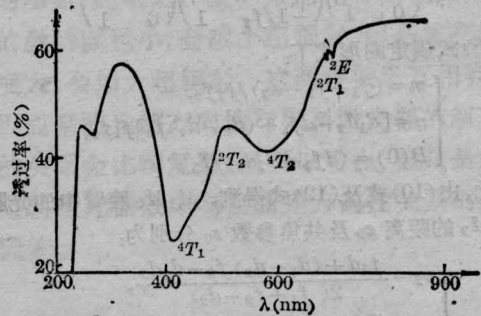


图1 BHA晶体的透过率谱

在室温下我们用图3所示的装置测得了 BHA:Cr³⁺的荧光光谱(见图2)。从荧光谱中得到 ⁴T₂发光峰值的中心波长是 760.0nm。锐线跃迁有三条分别在 695.0nm、692.5nm 和 691.0nm。改变温度(8K~300K)的实验表明:692.5nm、691.0nm 的发光来自同一中心(A),而 695.0nm 的发光来自另一中心(B)。这里主要讨论 A 中心的能级特性。

三、晶场参量和能级

采用静电场模型来计算晶场作用。在晶场中 Cr³⁺离子(3d³)的哈密顿量包括两部分: $H=H_f+H_c$

* 本课题得到国家基金资助。

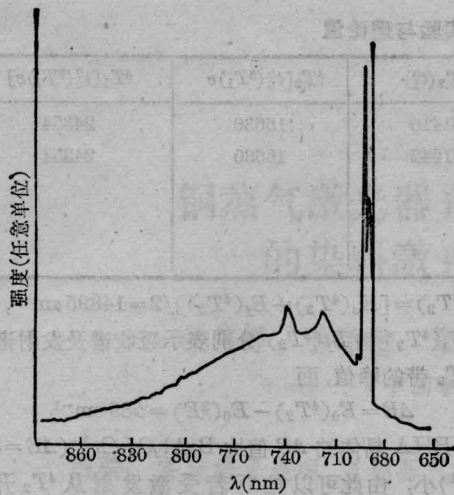


图2 BHA:Cr³⁺ 在室温下的荧光谱

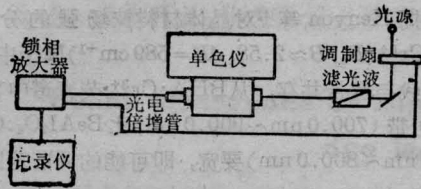


图3 荧光测量实验装置

H_0 , 其中 H_F 是自由离子哈密顿量, H_0 在这里只考虑离子的静电场和离子电子的相互作用。作为第一步近似, Cr²⁺ 离子在 BHA 晶体中可按正八面体 (O_h) 晶场处理, 实际上 Cr³⁺ 离子所处对称性可能低于 O_h 。由群论可知, 对称性的降低意味着简并能级的分裂。若畸变较小, 所产生的能级分裂对能级参数的拟合并不重要。采用中间场方案, 利用 Tanabe-Sugno^[3] 理论的结果, 得到久期方程。考虑到 $3e_g + A$ 对所有的对角元都是共同的, 在计算中把它们略去, 对光谱性质不造成明显影响。

为求解 Tanabe-sugno 久期方程, 我们先确定 Racach 参数 B 、 C 及配位场参数 D_q 。由 Tanabe-Sugno 给出的方程得:

$$10D_q = E[{}^4T_2(t_2^2e)] - E[{}^4A_2(t_2^2)],$$

即 4T_2 与 4A_2 能级的间隔为 $10D_q$ 。由吸收谱的 $Dg = 1663 \text{ cm}^{-1}$, 按 Wood^[4] 计算, 基态 4A_2 到 4T_1 的跃迁近似为 $10D_q + 12B$ 。由吸收谱得 $B = 643 \text{ cm}^{-1}$ 。 ${}^2E(t_2^2)$ 相对于 ${}^4A_2(t_2^2)$ 的能量间隔可近似为 $9B + 3C$, 由此可得 $C = 2840 \text{ cm}^{-1}$ 。由上述方法确定的 D_q 、 B 、 C 值, C 值有一定误差, 需上机调整。求得理论与实验的能级值比较符合的三参数值为: $D_q =$

表1 BHA:Cr³⁺ 晶体的能级

O_h 群的表示 $2s+1T_g$	能级	能量 (cm ⁻¹)	有关基态的能量 (cm ⁻¹)
${}^2T_2(a^2D, b^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H)$	t_2^3	-8059	21542
	$t_2^3({}^3T_1)e$	1211	30812
	$t_2^3({}^1T_2)e$	10654	40255
	$t_2e^2({}^1A_1)$	38541	68142
	$t_2e^2({}^1E)$	19356	48957
${}^2T_1({}^2P, {}^2F, {}^2G, {}^2H)$	t_2^3	-14691	14910
	$t_2^3({}^3T_1)e$	6104	35705
	$t_2^3({}^1T_2)e$	-1573	28028
	$t_2e^2({}^3A_2)$	17793	47394
	$t_2e^2({}^1E)$	24081	53682
${}^2E(a^2D, b^2D, {}^2G, {}^2H)$	t_2^3	-15240	14361
	$t_2^3({}^1A_1)e$	20497	50098
	$t_2^3({}^1E)e$	3255	32859
	e^3	41194	70795
${}^4T_1({}^4P, {}^4F)$	$t_2^3({}^3T_1)e$	-5247	24354
	$t_2e^2({}^3A_2)$	6807	36408
${}^4T_2({}^4F)$	$t_2^3({}^3T_1)e$	-12971	16630
${}^2A_1({}^2G)$	$t_2^3({}^1E)e$	-859	28722
${}^2A_2({}^2F)$	$t_2^3({}^1E)e$	12001	41602
${}^4A_2({}^4F)$	t_2^3	-29601	0

表 2 BHA:Cr³⁺ 能级的实验与理论值

能级	$2E(t_2^3)$	$2T_1(t_2^3)$	$2T_2(t_2^3)$	$4T_2[t_2^3(3T_1)e]$	$4T_1[t_2^3(3T_1)e]$
实验 (cm ⁻¹)	14491	15142	21410	16630	24354
理论 (cm ⁻¹)	14361	14910	21542	16630	24354
$D_q=1663 \text{ cm}^{-1}$					
$B=643 \text{ cm}^{-1}$					
$C=3180 \text{ cm}^{-1}$					

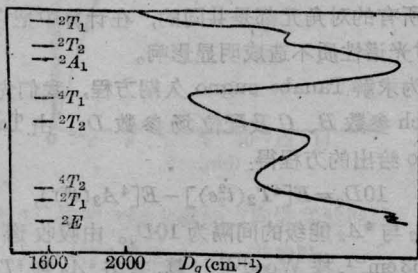


图 4 BHA:Cr³⁺ 晶体的能级图

1663 cm⁻¹, $B=643 \text{ cm}^{-1}$, $C=3180 \text{ cm}^{-1}$ 。把以上求得的 B 、 C 及 D_q 值代入 Tanabe-Sugno 久期方程中便得到 BHA:Cr³⁺ 的能级, 如表 1 所示, 能级图由图 4 表示。

四、讨论

从上面计算的晶场能级可以看出 BHA:Cr³⁺ 晶体的 $2E$ 能级处于 $4T_2$ 能级的下方。 $2E$ 能级能否作为粒子库, 使一旦受激发射从 $4T_2$ 开始, 就可以通过热激发从 $2E$ 能级提供足够数量的粒子, 而获得较低的阈值及较高的发射强度, 这是 BHA 晶体能否成为终端声子激光晶体的关键之一, 而 $4T_2$ 能态的零声子线与 $2E$ 的 R 线之间的能量差 ΔE 起着重要的作用。对于终端声子激光基质来讲一般都希望 ΔE 值比较小, 这样更有利于热激发。

在简谐近似范围内, 吸收谱与发射谱关于 $4T_2$ 的零声子跃迁的位置是对称的, 这样 $4T_2$ 零声子线为:

$E_0(4T_2) = [E_a(4T_2) + E_f(4T_2)]/2 = 14895 \text{ cm}^{-1}$, 式中 $E_a(4T_2)$ 和 $E_f(4T_2)$ 分别表示吸收谱及发射谱中的 $4T_2$ 带的峰值, 而

$$\Delta E = E_0(4T_2) - E_0(2E) = 589 \text{ cm}^{-1}$$

BHA 晶体的 ΔE 值比 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ($\Delta E=800 \text{ cm}^{-1}$) 小, 由此可以推断若受激发射从 $4T_2$ 开始 BHA 将更容易从 $2E$ 能级通过热激发提取粒子。

根据 Kenyon 等^[1]对晶体材料按场强的分类, BHA:Cr³⁺ ($D_q/B \approx 2.58$, $\Delta E=589 \text{ cm}^{-1}$) 属于中场。这时锐线与宽带共存, 从 BHA:Cr³⁺ 荧光谱中可以看出边带 (700.0 nm ~ 900.0 nm) 比 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (700.0 nm ~ 800.0 nm) 要宽, 即可能的调谐范围要更大。

BHA 作为一种宝石类晶体具备激光基质所要求的良好化学稳定性及较大的热导率。结合上面 BHA:Cr³⁺ 晶体光谱特性的分析来看它有可能成为一种终端声子激光晶体。关于 Cr³⁺ 离子在 BHA 中发光的猝灭情况, 正在研究中。

参 考 文 献

- 1 Kenyon P T et al. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1982; **QE-18**(8): 1189
- 2 Long S M et al. *J. Research Natl. Bur Standards*, 1952; **48**(4): 298
- 3 Tanabe Y, Sugno S. *J. Phys. Japan*, 1956; **9**(5): 753
- 4 Wood et al. *J. Chem. Phys.*, 1963; **39**(4): 890

(收稿日期: 1986 年 12 月 4 日)