

### BHA:Cr<sup>3+</sup> (BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) 晶体的荧光特性\*

胡志伟 吴光照 马笑山 潘佩聪 张秀荣

(中国科学院上海光机所)

**提要:** 本文对新晶体 BHA:Cr<sup>3+</sup>(BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) 的荧光谱进行了仔细辨认,发现晶体中存在着几种不同的发光中心。提出了不同 Cr 离子中心之间的能量传递模型。

### Fluorescence characteristics of BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> crystals

Hu Zhiwei, Wu Guangzhao, Ma Xiaoshan, Pan Peicong, Zhang Xiurong

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

**Abstract:** Origin of sharp luminescence lines in BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> crystal, several different luminescence centers were found, and the energy transfer models among different Cr ion centers were put forward.

### 一、引言

BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体是我们生长的一种新型晶体,其能级已经报道<sup>[1]</sup>。BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体的四元衍射分析表明它的结构比较复杂。掺杂离子 Cr 有多种格位。反映到光谱上, BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体的荧光谱与其它掺 Cr<sup>3+</sup> 离子的材料有所不同。本文对 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体的荧光谱进行了仔细的辨认,讨论了不同 Cr 离子中心之间的相互作用。

### 二、实验结果

使用 Hatich-650 型荧光光谱仪测得了 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体在各种不同温度下的荧光

谱(10~300K, 激发波长均为 550 nm, 0.1 at % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (图 1)。室温下 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体有三条锐荧光谱线 ( $L_1=687.2$  nm,  $L_2=689.6$  nm,  $L_3=691.6$  nm), 并有一个较宽的振动带(700~1000 nm)。带上有二个较宽的小峰 ( $L_4=716.3$  nm,  $L_5=735.0$  nm)。随着温度的降低谱线变窄。77K 时  $L_4$ 、 $L_5$  的相对强度有所增强。当温度低于 30K 时,  $L_1$  消失。对于来自同一发光中心的谱线, 它们的相对强度随温度的变化满足玻尔兹曼分布律( $e^{-\Delta/kT}$ )。Δ 是两种跃迁的上能级之间的差值。图 2 给出了  $L_1$  与  $L_2$ 、 $L_2$  与  $L_3$  的相对强度随温度的变化。  $I_{L_1}/I_{L_2}$  在所有温度都满足指数律, 而  $I_{L_2}/I_{L_3}$  是不满足的。另外我

收稿日期: 1987 年 3 月 30 日。

本工作得到国家自然科学基金资助。

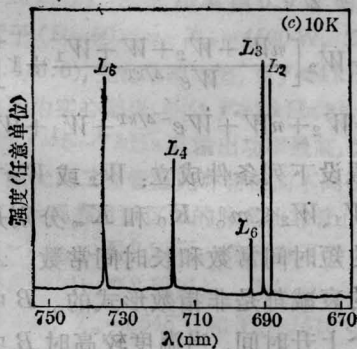
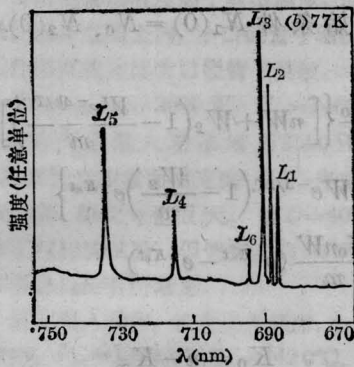
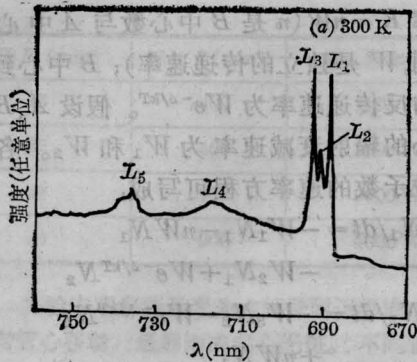


图1 BHA:Cr<sup>3+</sup>的荧光光谱

温度分别为300K、77K和10K; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的重量比为0.1%

们还在室温下分别测量了L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>的激发光谱,求得L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>的激发谱与L<sub>3</sub>的不同。BHA:Cr<sup>3+</sup>晶体的变温实验和激发谱均说明L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>来自同一发光中心(A),L<sub>3</sub>来自Cr的另一发光中心(B)。L<sub>1</sub>和L<sub>2</sub>分别对应Cr在畸变的8面体格位的2A<sup>-</sup>和E<sup>-</sup>的发光跃迁,²E能级的分裂为55cm<sup>-1</sup>。

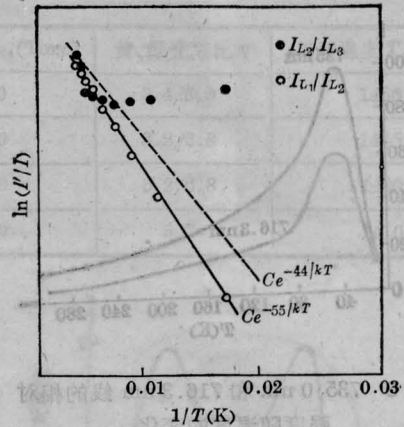


图2 L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>相对强度随温度的变化

### 三、讨论

#### 3.1 成对中心

在掺Cr的激活材料中,除单体Cr离子形成的中心外,还可能有二个Cr离子间的交换耦合引起的成对中心。Cr对的数目随浓度的平方变化,而单体Cr随浓度线性变化<sup>[2]</sup>。这样Cr对相对于单体Cr的发光强度应随浓度线性变化。表1给出了L<sub>4</sub>和L<sub>5</sub>相对于单体Cr在三种不同浓度下的发光强度。其中L<sub>4</sub>的相对强度随浓度线性变化,L<sub>5</sub>的相对强度随浓度按指数C<sup>1.5</sup>变化。可以推断L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>来自Cr对的发射。其中比线性快的原因是由于Cr对中心得到了来自单体Cr的能量传递的缘故<sup>[3]</sup>。

表1 L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>相对于单体Cr离子的相对荧光强度

Cr离子浓度 (Wt%)	0.084	0.065	0.038
L <sub>5</sub> 单体	1.06	0.68	0.327
L <sub>4</sub> 单体	0.278	0.208	0.128

#### 3.2 能量传递

在BHA:Cr<sup>3+</sup>晶体中存在着多种Cr中心,包括两种单体Cr中心A、B,两种Cr对中心。这些中心之间存在着能量传递。图3给出了L<sub>4</sub>和L<sub>5</sub>的相对强度随温度的变化。温

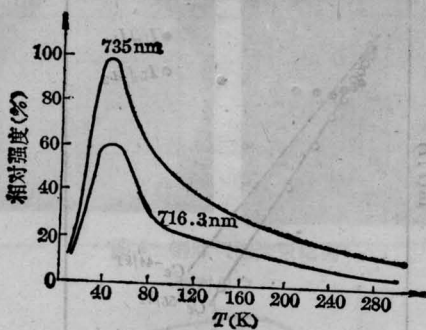


图3 735.0 nm 和 716.3 nm 线的相对强度随温度的变化

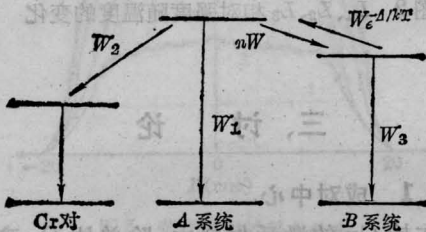


图4 Cr 的不同中心之间的能量传递模型

度上升时, Cr 对吸收声子能量后反传递给单体 Cr 的跃迁增加, 温度高于 60K 时 Cr 对的相对强度随温度的升高而减小; 温度低于 40 K 时, Cr 对的相对强度随温度的降低而减小。这可能是由于在该温度范围内  $L_1$  减小的缘故。因为单体 Cr(A 中心) 的  $2\bar{A}$  能级 ( $L_1$  荧光的来源) 较  $\bar{E}$  ( $L_2$  荧光的来源) 离 Cr 对的亚稳态能级远。从  $2\bar{A}$  能级的能量传递将发射较高的声子能量使得  $2\bar{A}$  往 Cr 对的传递比  $\bar{E}$  更有效。温度低于 40K 时,  $2\bar{A}$  能级离子数明显减少导致往 Cr 对的能量传递也减少。

室温下测得了 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体的分时谱, 发现 A、B 两种中心之间存在着能量传递。激发初始  $L_1$ 、 $L_2$  降低,  $L_3$  升高。这可能是 A 中心向 B 中心能量传递的缘故, B 中心的能量主要是从 A 中心处得到的。图 4 给出了 A 中心与 B 中心和 Cr 对之间的能量传递模型。其中 A 中心到 Cr 对的传递速率为  $W_2$ , 假设无反传递, A 中心到 B 中心的传

递速率  $K = nW$  ( $n$  是 B 中心数与 A 中心数的比例,  $W$  是独立的传递速率); B 中心到 A 中心的反传递速率为  $We^{-\Delta/kT}$ 。假设 A、B 两种中心的辐射衰减速率为  $W_1$  和  $W_2$ 。各能级的粒子数的速率方程可写成:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -W_1N_1 - nWN_1 \\ &\quad - W_2N_1 + We^{-\Delta/kT}N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} &= -W_3N_2 - We^{-\Delta/kT}N_2 \\ &\quad + nWN_1 \end{aligned}$$

$N_1$ 、 $N_2$  分别是 A、B 中心亚稳能级的粒子数。由初始条件  $N_1(0) = N_0$ 、 $N_2(0) = 0$  解得:

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{N_0}{m} \left\{ \left[ nW + W_2 \left( 1 - \frac{We^{-\Delta/kT}}{m} \right) \right] e^{-K_0t} \right. \\ &\quad \left. + We^{-\Delta/kT} \left( 1 - \frac{W_2}{m} \right) e^{-K_1t} \right\} \\ N_2 &= \frac{N_0 nW}{m} (e^{-K_0t} - e^{-K_1t}) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} K_0 &= m - K_\infty \\ K_\infty &= \frac{W_1 + W_2}{2} \\ &\quad + W_2 \left[ \frac{nW + W_2 + W + W_1}{We^{-\Delta/kT}} + 1 \right]^{-1} \\ m &= W_2 + nW + We^{-\Delta/kT} + W_1 + W_3 \end{aligned}$$

运算中假设下列条件成立:  $W_2$  或  $We^{-\Delta/kT} \ll m$ , 和  $W_1, W_2 \ll m$ 。  $K_0$  和  $K_\infty$  分别是激发脉冲后的短时间常数和长时间常数。A、B 两种中心的衰减都是非指数形式的。B 中心荧光有一个上升时间, 当温度较高时 B 中心的上升时间将变短 ( $We^{-\Delta/kT}$  为  $K_0$  中的主要项)。这些都是与实验相一致的。单体 Cr 与 Cr 对之间的能量传递机理还在进一步的研究之中。

### 参 考 文 献

- 1 胡志伟 *et al.* 激光与红外, 1986; 16(9): 42
- 2 Imbusch G F. *Phys. Rev.*, 1967; 153(2): 326
- 3 Schalow A L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1959; 3: 271