

# 掺铬镁橄榄石的 LIF 光谱研究\*

林远齐 杨宝成

(华东师范大学物理系, 上海200062)

潘佩聪 邓佩珍 颜声辉

(中国科学院上海光机所, 201800)

祝继康

(上海计算机软件中心)

**摘要** 本文用 LIF 方法研究了铬镁橄榄石 ( $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 的室温电子辐射谱。该辐射谱有两个辐射带 ( $S$  带和  $L$  带), 其中  $S$  带来自  $\text{Cr}^{3+}$  离子的辐射, 而  $L$  带则对应于  $\text{Cr}^{4+}$  的辐射。

**关键词** 掺铬镁橄榄石 LIF 谱,  $\text{Cr}^{4+}$  离子

## A LIF study of chromium in forsterite $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

*Lin Yuanqi, Yang Baocheng*

(Physics Department, East China Normal University, Shanghai)

*Pan Peicong, Deng Peizhen, Yan Shenghui*

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Acad emia Sinica, Shanghai)

*Zhu Jikang*

(Shanghai Software Center, Shanghai)

**Abstract:** Electronic emission spectra of chromium in forsterite are studied at room temperature using LIF method. There are two emission bands called  $S$  band and  $L$  band respectively. The former corresponds to the emission of  $\text{Cr}^{3+}$  ions, while the latter should be attributed to  $\text{Cr}^{4+}$  ions.

**Key words:**  $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , LIF spectra,  $\text{Cr}^{4+}$  ions

## 一、引言

激光光谱学及其相关学科的发展促进了固态可调谐激光的研究<sup>[1]</sup>。现在, 铬离子已在许多基质中实现了新频段的调谐激光运转, 能在室温条件下运转的有: 金绿宝石、绿母石、 $\text{Cr}:\text{GSGG}$  和掺铬镁橄榄石等。其中掺铬镁橄榄石 ( $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 的光谱复盖范围最宽, 在室温下其荧光的波长复盖范围为  $680\sim 1400\text{ nm}$ <sup>[2]</sup>, 因而具有广泛的应用前景。

镁橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 是一种硅酸盐晶体, 实验室里用恰克拉斯基方法可生长出光学质量很好的大块单晶。该晶体的对称性为空间群  $P6_3mm$ , 基矢  $a=0.476\text{ nm}$ ,  $b=1.022\text{ nm}$ ,  $c=0.599\text{ nm}$ , 其晶胞含有四个基准单元。  $\text{Mg}^{2+}$  有两种空间位置, 分别处在二种八面体的对称中

收稿日期: 1990年3月4日。

\* 国家自然科学基金资助项目。

心,其中之一( $M_1$ )为反演对称;另一个( $M_2$ )则为镜面对称。通常认为,在  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  中,铬离子以三价形式取代了  $\text{Mg}^{2+}$ ,而在两种位置上的占有率比为  $M_1:M_2=3:2$ <sup>[3]</sup>。但这一模型似乎难以圆满解释  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  如此宽的光谱范围。对这一现象的解释至今还只是提出了一些猜测。因而,从实验和理论上对该晶体的能级和光谱进行深入详尽的研究还是很必要的。作者用激光诱导荧光(LIF)方法,对  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  的光谱进行了研究,并对一些猜测进行了初步的理论分析和解释。

## 二、透射光谱

实验用的  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  样品是用恰克拉斯基法生长,并经加工抛光做成的,尺寸为  $14 \times 14 \times 20 \text{ cm}^3$ 。铬离子的粒子数含量为 0.02%,等效的铬离子密度为  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。样品表面法线方向分别与晶轴  $a$ 、 $b$ 、 $c$  平行。

我们用国产 720 型分光光度计沿三个轴分别测量了晶体的透射光谱,其结果如图 1 所示。可以看出,沿  $[100]$  轴的透射光谱有两个特征吸收带,分别位于 460 nm 和 700 nm 附近,这正是  $\text{Cr}^{3+}$  的两个特征吸收峰,和红宝石、金绿宝石等晶体中  $\text{Cr}^{3+}$  的行为基本是一致的。但沿其余两个轴的透射谱中,在两个特征峰之间出现了两个新的次吸收峰,分别位于 530 nm 和 570 nm 附近。这是  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  晶体特有的。此外沿各轴在 0.8 nm 至  $1.1 \mu\text{m}$  间都还有一个较弱的吸收带。这些新的吸收带对该晶体的红外荧光辐射的特性有重要作用。

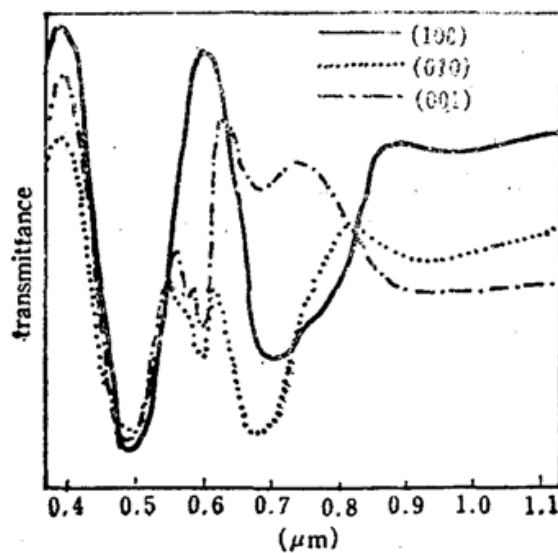


Fig.1 Transmission spectra of the Cr-doped forsterite at room temperature  
 (100)—transmission spectrum along a-axis; (010)—transmission spectrum along b-axis; (001)—transmission spectrum along c-axis

## 三、激光诱导荧光谱

我们用激光诱导荧光(LIF)方法,研究了  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  的荧光谱。实验装置如示意图 2。泵浦光源为法国 Quantel 公司的调 Q YAG/Dye 激光系统。输出光的脉宽为 10 ns,重复频率

10 Hz。我们选用了三种激光波长:  $1.064\ \mu\text{m}$ 、 $0.532\ \mu\text{m}$  和  $0.64\ \mu\text{m}$ 。脉冲能量调至适中水平, 约  $10\sim 100\ \text{mJ}$ 。泵浦光用长焦距透镜( $f=70\ \text{cm}$ )聚焦, 样品距焦点约  $20\ \text{cm}$ 。在与泵浦光垂直方向上的荧光由 44 W 型光栅单色仪(光栅闪耀波长为  $1.0\ \mu\text{m}$ )分光后被快速 Ge 光电二极管接收。信号经 GN-82 激光能量显示仪处理后, 分别送入示波器和自动记录仪。

将样品相对于泵浦光取各种方向, 得到了细节不同的荧光谱。其中, 当泵浦激光的波长为  $0.532\ \mu\text{m}$  和  $0.64\ \mu\text{m}$  时得到的光谱基本一样。图 3 中给出了泵浦光波长为  $0.532\ \mu\text{m}$  和  $1.064\ \mu\text{m}$  时的部分代表性荧光谱图。由图中可看出, 当泵浦激光的波长为  $0.532\ \mu\text{m}$ (或  $0.64\ \mu\text{m}$ )时, 晶体的荧光辐射随晶体的取向有很大差异, 其谱带形状的变化取决于泵浦光偏振矢量与晶轴的相对取向。荧光一般表现为两个带, 分别称之为短波带( $S$ 带)和长波带( $L$ 带), 因为它们分别位于  $1.064\ \mu\text{m}$  标识线的两侧(中心分别在  $0.96\ \mu\text{m}$  和  $1.15\ \mu\text{m}$  附近)。但当泵浦光偏振方向  $E\parallel b$  时, 荧光主要表现为  $S$  带; 而当  $E\parallel c$  时, 荧光则主要表现为  $L$  带; 只有当  $E\parallel a$  时, 两带才以大致相同的强度同时出现。其中  $S$  带与其他晶体基质中  $\text{Cr}^{3+}$  离子的发射带类似, 但  $L$  带在迄今为止的所有其它掺铬晶体中还未有报道。

当泵浦光的波长变为  $1.064\ \mu\text{m}$  时, 所有方向上的荧光带形状都基本一样, 为上述  $L$  带。图 3 中给出了其中典型的一幅。泵浦激光偏振方向与晶轴相对取向的不同只影响到荧光强度的大小, 实验中发现:  $I_{E\parallel b} > I_{E\parallel a} > I_{E\parallel c}$ 。

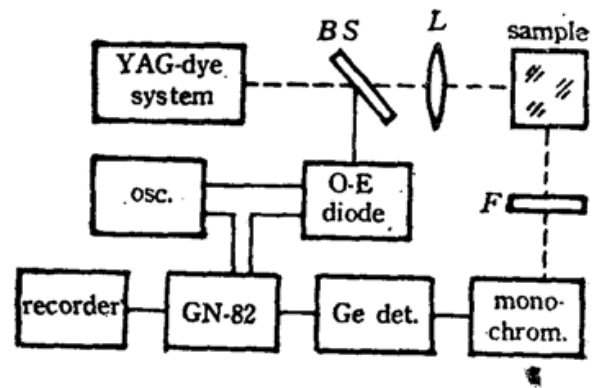


Fig. 2 Diagram of the LIF experimental setup

BS—beam splitter; L—focusing lens; F—pump light blocking filter; OSC—oscilloscope

#### 四、讨论和理论分析

$\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  的荧光谱的波长范围之宽( $0.8\ \mu\text{m}\sim 1.40\ \mu\text{m}$ )超过了其他一些激光晶体。其  $S$  带可以归结为  $\text{Cr}^{3+}$  离子的辐射, 但  $L$  带的出现用  $\text{Cr}^{3+}$  离子的行为是难以解释的。不仅如此, 其吸收谱中出现的两个新吸收次带也是难以用  $\text{Cr}^{3+}$  离子的行为来解释的。这些现象应有新的机制, 因而人们提出这一些猜测。J. A. Caird 等人在研究  $\text{Nd}:\text{Cr}:\text{GSGG}$  时<sup>[4]</sup>, 发现晶体在  $0.85\sim 1.2\ \mu\text{m}$  波长范围内有一个吸收带, 对  $\text{Nd}^{3+}$  的激光发射有影响。他们猜测这是由于  $\text{Cr}^{3+}$  转变为  $\text{Cr}^{4+}$  的结果。此外, L. V. Bershov 等人提到<sup>[5]</sup>铬离子能以四价形式在  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  晶体中取代  $\text{Si}^{4+}$  的位置而处在  $\text{O}^{2-}$  四配位的四面体中心, 因而这一模型似乎应是上述现象的产生机制。

实验结果也表明这一模型是比较合理的, 但需要从理论上予以分析验证。我们用 MS-X<sub>a</sub> 方法对这一结构的电子能级进行了初步计算, 旨在找出其能级位置。在计算中把配位体系统的对称性近似为 Td 群, 得到的  $\text{Cr}^{4+}$  能级图如图 4 所示。从中可知, 该原子簇有三个激发能级或能级群的吸收波长处在可见和近红外区。其中第一个能级群( $3T_2$ 、 $3T_1$  和  $1E$ )的吸收波长大约在  $1\ \mu\text{m}$  附近, 而第三个能级群( $3T_2$ 、 $3T_1$ )的吸收波长在  $0.54\ \mu\text{m}$  附近, 和我们实验上

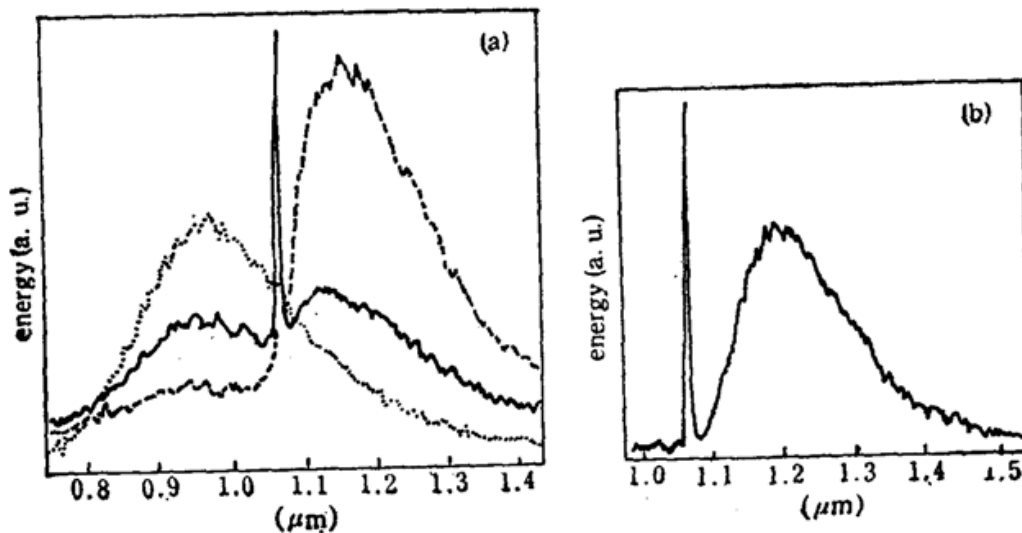


Fig. 3 LIF spectra of the Cr-doped forsterite at room temperature

(a) wavelength of the pump laser is  $0.532\mu\text{m}$ —:  $E \parallel a$ , pumping direction  $\parallel c$  and detecting direction  $\parallel b$ ; —:  $E \parallel c$ , pumping direction  $\parallel b$  and detecting direction  $\parallel a$ ; .....:  $E \parallel b$ , pumping direction  $\parallel c$  and detecting direction  $\parallel a$ . (b) wavelength of the pump laser is  $1.064\mu\text{m}$

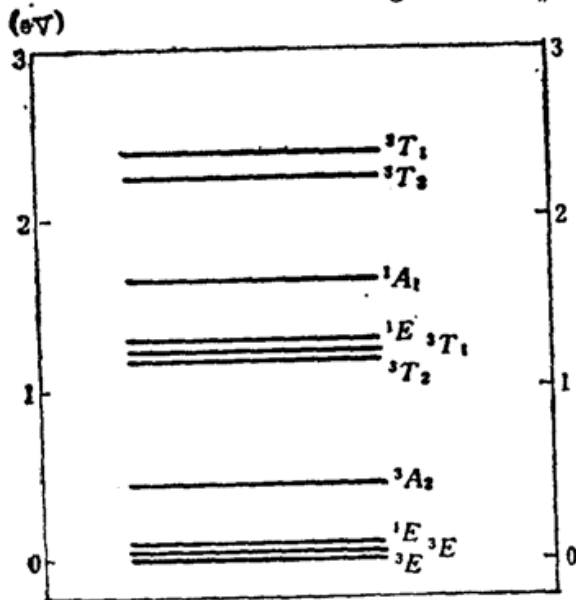


Fig. 4 Diagram of energy levels of the cluster  $(\text{CrO}_4)^{4-}$  ( $T_d$  symmetry) calculated with MS- $X_\alpha$  method

发现的两个新吸收带的波长位置吻合很好。而这两个能级群之间的跃迁的辐射波长以及第一能级群与基态和低激发能级群( ${}^3E$ ,  ${}^1E$  和  ${}^3A_2$ )间的跃迁辐射波长均在 1 至  $1.2\mu\text{m}$  之间, 和我们实验上得到的  $L$  带吻合。

由于尚未计入四面体畸变, 因而理论计算的这一结果还不能说明光谱的各向异性行为, 这方面的理论工作还在进行中。但由于晶体中真实基元的几何结构对  $T_d$  对称性的畸变很小, 所以用  $T_d$  群近似得到的能级位置并用以说明谱带位置已可令人满意。综合上述理论和实验结果, 表明在  $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  体中, 不仅有  $\text{Cr}^{3+}$  离子, 而且还有  $\text{Cr}^{4+}$  离子, 它们各有一个荧光带, 从而使  $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  的荧光发射的波长范围达到了独特的宽度, 该晶体也就成为很好的

激光材。此外由于目前人们对它激光调谐范围的主要兴趣在长波区, 因而  $\text{Cr}^{4+}$  离子的特性就起了重要作用, 这也要求在理论研究和计算方面应对  $\text{Cr}^{4+}$  及其在各种配位下的能级结构开展工作。

本工作是在郑一善教授和干福熹教授的指导和关心下开展的, 谨向他们致以衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- 1 J. A. Caird, S. A. Payne *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-24**, 1077(1988) and references therein
- 2 V. Petricevic, S. K. Gayen *et al.*, *Appl. Opt.*, **28**(9), 1609(1989); *Opt. Lett.*, **14**(12), 612(1989)
- 3 L. V. Bershov, J. M. Gaito *et al.*, *Phys. Chem Minerals*, **9**, 95(1983)
- 4 J. A. Caird, M. D. Shinn *et al.*, *Appl. Opt.*, **25**, 4294(1986)